

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-115119

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl. D01F 6/70
A41B 11/00
A41B 11/14
D04B 1/18
D04B 1/26

(21)Application number : 2000-309053 (71)Applicant : NISSHINBO IND INC
(22)Date of filing : 10.10.2000 (72)Inventor : TAMURA KENJI
KATSUNO HARUTAKA
NAKAHIRA TOKIHIRO
SHIGENAKA MINORU
MAEDA SHUJI

(54) POLYURETHANE ELASTIC YARN, STOCKING, AND METHOD FOR PRODUCING THE STOCKING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain stockings solely using high-quality covered elastic yarns, free from lateral stripes, consisting of fine, neat knitted fabric, easy to wear and having softly tightening force.

SOLUTION: The objective polyurethane elastic yarn is characterized by being obtained by melt spinning of a polymer produced by reaction between (A) a prepolymer with hydroxy groups on both ends obtained by reaction between a polyol, a diisocyanate and a low-molecular weight diol and (B) another prepolymer with isocyanate groups on both ends obtained by reaction between a polyol and a diisocyanate, and by meeting the requirements (1) and (2) described below: (1) dispersion index (M_w/M_n) determined by gel permeation chromatography(GPC) is 2.2-2.8 (wherein, M_w and M_n are weight-average molecular weight and number-average molecular weight, respectively) and (2) the main dispersion peak temperature ($T_{\text{han}}\delta$) of loss tangent ($\tan\delta$) determined by viscoelasticity measurement is -5°C to 5°C .

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Suitable polyurethane elastic yarn to manufacture the stocking which has clamping force that the stitch of this invention is beautiful and moderate. This polyurethane elastic yarn is used as wadding, and it is related with the quality stocking which formed the leg at least only by the coated elastic yarn which winds this wadding with inelastic thread, and the manufacturing method of this stocking.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyurethane elastic yarn is used as wadding and there is a thing of the type edited by an intersection which knit covering thread and nylon filament thread by turns from the former as a stocking for women using the coated elastic yarn (what is called covering thread) which wound inelastic thread, such as nylon, around this wadding.

[0003] Although it had moderate clamping force and fit nature, since this type edited by an intersection of stocking constituted the stitch from two kinds of contractile different thread by turns, the stitch lacked in smooth nature, the touch was bad, and the disk was conspicuous, and it was deficient in the fine sight.

[0004] Coated elastic yarn independent usage's stocking in which the leg is composed only of coated elastic yarn (covering thread) at least is developed in order to compensate these faults. Since the stitch has gathered, this type of stocking is excellent in smooth nature and fine sight nature, and has advantages, such as endurance.

[0005] However, after it knits up the above coated elastic yarn independent usage's stocking and it usually performs sewing and dyeing, it is manufactured by putting into a tubular leg type and setting by the steam or a hot wind, but. In a heat set process, the maximum of set temperature exists from a viewpoint of maintaining the aesthetic property of a stocking. When the polyurethane urea polymer which uses the chain elongation agent which uses as the main ingredients the compound which has amino groups, such as diamine, as wadding elastic yarn is composed only with the covering thread which uses dry type or the common elastic yarn produced by carrying out wet spinning, as a result, since the heat set nature of this elastic yarn is bad, in the usual stocking manufacturing process, there is a problem that the trim size of a stocking will become small.

[0006] A heat set is not fully carried out, but the stocking with a small trim size has the coarse knitting fabric surface, and. If it does not wear with a stretch carefully, a shade will be conspicuous by the stretch spots of knitting fabric, and the appearance at the time of wear will worsen, and it elapses, and it is hard for that the shrinkage force of elastic yarn is strong to wear, it vomits [there is an excessive feeling of oppression, and], and there is a problem of being a bad thing of a feeling.

[0007] When heat set temperature is raised too much for the purpose of knitting and on the other hand cleaning a field, the physical properties of wadding elastic yarn deteriorate, and it becomes easy to produce faults, such as thread breakage, and there is a problem that the aesthetic property of goods will also worsen.

[0008] Thus, coated elastic yarn independent usage's stocking using conventional

common polyurethane elastic yarn does not have the performance which may be satisfied enough.

[0009]The method of using the polyurethane elastic yarn which enlarged heat set nature with not less than 70% by the melt spinning method of the kind ** Existing that these points should be improved is proposed (JP,H5-339802,A). When making the middle polymer, organic diamine, and monoamine of ** isocyanate end react and obtaining polyurethane polymer, Make the ratio of organic diamine to monoamine, and the ratio of the total amine group and an end isocyanate group into the specific range, they are made to react, and the method of spinning the obtained polyurethane polymer dryly and enlarging heat set nature is proposed (JP,H8-113824,A).

[0010]However, although surely it knits, a field becomes beautiful and the good thing of appearance is easy to be obtained, the method of ** has too weak clamping force, and its feeling of wear as a stocking is insufficient, and. Since the heat resistance of elastic yarn is low, there is a problem that degradation is intense and the practicality as goods is scarce, by rework, such as a dress change at the time of dyeing. As for a remarkable improvement, the stocking using the elastic yarn which as for the method of ** management of polymer synthesis is complicated, and also was obtained greatly [the improved effect of heat set nature] is not accepted in generating or a feeling of wear of a disk.

[0011]Generally, coated elastic yarn independent usage knitting fabric is very beautiful, when the whole stitch has gathered, but. If the heat set nature of elastic yarn is bad, elastic yarn itself has stress spots and fineness spots, or the number of twist and enlargement ratio of coated elastic yarn have dispersion, or it knits up and the condition adjustment at the time is un-accurate, the fault of on the contrary a non-set [of a disk / generating or the size] will be conspicuous, and deterioration of goods grace will be caused in many cases.

[0012]For this reason, in order to manufacture the stocking of the coated elastic yarn independent usage in which commodity value is very high, In [carry out design manufacture of the elastic yarn first provided with the fitness as an object for coated elastic yarn independent usage's stockings, and also] the production process of coated elastic yarn (covering thread), and the production process of a stocking, It is required to aim at establishment of the optimal conditions for coated elastic yarn independent usage's stocking and management, and the development was desired strongly.

[0013]It was made in view of the above-mentioned situation, and the fault of conventional technology is improved in coated elastic yarn independent usage's stocking, and this invention dresses up and is fine beautiful knitting fabric.

And the polyurethane elastic yarn which can obtain the stocking which is easy to wear and has soft clamping force, This polyurethane elastic yarn is used as wadding, and it aims at providing the quality stocking which formed the leg at least only by the coated elastic yarn which winds this wadding with inelastic thread, and the manufacturing method of this stocking.

[0014]

[The means for solving a technical problem and an embodiment of the invention] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, there are few the fineness spots and stress spots which are the fundamental physical properties of

polyurethane elastic yarn, In order to obtain the quality elastic yarn which has the outstanding heat set nature and holds moderate clamping force after a heat set, In addition to the fundamental physical properties of polymer, the process stability at the time of spinning is important, and This sake, As a result of considering the relation between an index of dispersion (M_w/M_n) and the process stability at the time of spinning in detail, when (1) indices of dispersion (M_w/M_n) are 2.2-2.8, the melting nature of polymer is rationalized and the process stability at the time of spinning improves, and, The knowledge of polyurethane elastic yarn with uniform fineness and stress being obtained was carried out.

[0015] That the primary dispersion peak temperature (T_{deltat}) of the loss tangent (deltat) by (2) viscoelasticity determination of polyurethane elastic yarn is a range which is $\text{deltat} \leq 5$ of $-5 \leq T_{\text{an}}(s)$, It could contribute to the stability of the covering process effective for the stability of a covering process and the occurrence prevention of yarn evenness, that (3) fineness rate of change is 3% or less still more preferably, and/or that (4) stress width index is 1.3 or less, and the knowledge of quality coated elastic yarn being obtained was carried out.

[0016] And as a result of this invention person's advancing examination further wholeheartedly, from the above-mentioned knowledge as wadding of coated elastic yarn coated elastic yarn independent usage's stocking which forms the leg at least, Thickness of thread itself [which fulfills the physical properties of the above (1) and (2) and also (3), and/or (4)], and a uniformity ratio of illuminance of stress are high, By having the outstanding heat set nature and using polyurethane elastic yarn holding effective stress (moderate clamping force) also after a heat set, It finds out that a stocking of coated elastic yarn independent usage who there is no generating of a disk, and dresses up, is fine beautiful knitting fabric and has a soft feeling of bolting that it is easy to wear which fulfills the physical properties of the following (i) - (iii) is obtained, and came to make this invention.

- (i) Number of twist rate of change of coated elastic yarn should be 5% or less.
- (ii) Enlargement ratio rate of change of wadding to inelastic thread should be 3% or less.
- (iii) Weave thread length change should be 4% or less.

[0017] That is, this invention provides a manufacturing method of the following polyurethane elastic yarn, a stocking, and a stocking.

A both-ends hydroxyl group prepolymer produced by making the Claim 1: (A) polyol, diisocyanate, and low-molecular-weight diol react, (B) Polyurethane elastic yarn carrying out melt spinning of the polymer produced by making a both-ends isocyanate group prepolymer produced by making diisocyanate react to polyol react, and fulfilling following (1) and the physical properties of (2).

(1) An index of dispersion (M_w/M_n) by gel-permeation-chromatography (GPC) analysis should be $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ (however, M_w shows weight average molecular weight and M_n shows a number average molecular weight).

(2) Primary dispersion peak temperature (T_{deltat}) of a loss tangent (deltat) by viscoelasticity determination should be $\text{deltat} \leq 5$ of $-5 \leq T_{\text{an}}(s)$.

Claim 2: The polyurethane elastic yarn according to claim 1 which fulfills following (3) and/or the physical properties of (4) further.

- (3) Fineness rate of change should be 3% or less.
- (4) A stress width index should be 1.3 or less.

Claim 3 : In a stocking containing West Rubber Division, a panty part, the leg, and a foot part, A stocking which the leg is formed at least only by coated elastic yarn which uses the polyurethane elastic yarn according to claim 1 or 2 as wadding, and winds inelastic thread around this wadding, and is characterized by fulfilling the physical properties of the following (i) - (iii).

(i) Number of twist rate of change of coated elastic yarn should be 5% or less.

(ii) Enlargement ratio rate of change of wadding to inelastic thread should be 3% or less.

(iii) Weave thread length change should be 4% or less.

Claim 4 : In a manufacturing method of a stocking containing West Rubber Division, a panty part, the leg, and a foot part, A manufacturing method of a stocking forming so that the leg may fulfill the physical properties of the following (i) - (iii) only using coated elastic yarn which uses the polyurethane elastic yarn according to claim 1 or 2 as wadding, and winds inelastic thread around this wadding at least.

(i) Number of twist rate of change of coated elastic yarn should be 5% or less.

(ii) Enlargement ratio rate of change of wadding to inelastic thread should be 3% or less.

(iii) Weave thread length change should be 4% or less.

[0018]Hereafter, it explains in more detail about this invention. A both-ends hydroxyl group prepolymer produced by polyurethane elastic yarn of this invention making (A) polyol, diisocyanate, and low-molecular-weight diol react, (B) Carry out melt spinning of the polymer produced by making a both-ends isocyanate group prepolymer produced by making diisocyanate react to polyol react, and fulfill following (1) and the physical properties of (2).

(1) An index of dispersion (M_w/M_n) by gel-permeation-chromatography (GPC) analysis should be $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ (however, M_w shows weight average molecular weight and M_n shows a number average molecular weight).

(2) Primary dispersion peak temperature (T_{delta}) of a loss tangent ($\tan \delta$) by viscoelasticity determination should be $\delta \leq 5^\circ$ of $-5^\circ \leq T_{\text{delta}}$ (s).

[0019]Although an index of dispersion (M_w/M_n) of (1) is a ratio of weight average molecular weight (M_w) of polymer and a number average molecular weight (M_n) by the gel-permeation-chromatography (GPC) method and it is generally considered as an index which shows breadth of molecular weight distribution here, In polyurethane elastic yarn of this invention, it is important as an index of melting characteristic judgment of polymer.

[0020]In this case, polyurethane elastic yarn of this invention -- an index of dispersion (M_w/M_n) -- $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ -- it is $2.3 \leq M_w/M_n \leq 2.5$ preferably.

[0021]If an index of dispersion (M_w/M_n) is too small, thread will become weak and fineness spots of polyurethane elastic yarn obtained by thread breakage occurring frequently in spinning will become large -- a covering process -- it knits up and becomes easy to generate a trouble also at a process and a dyeing process. A case where remains NCO% is too high, or preset temperature is too high as a cause by which an index of dispersion (M_w/M_n) becomes small, and melt viscosity falls etc. can be considered. On the other hand, if an index of dispersion (M_w/M_n) is too large, a spinning process will become unstable by generating of hyperviscosity and an anomalous reaction thing, and polyurethane elastic yarn of the characteristic made into the purpose will not be obtained. As a cause by which an index of dispersion (M_w/M_n) becomes large, setups of composition and a spinning process become unsuitable, or a case where process control

of a local anomalous reaction etc. is insufficient etc. can be considered.

[0022]Following (a) - [in / in an index of dispersion (Mw/Mn) in such GPC / a manufacturing process of polyurethane elastic yarn] (d) influences.

(a) A nitrogen content in polymer (N %)

(b) Quantity of an NCO group which remains in thread just behind spinning (NCO%)

(c) A reaction condition in each polymer synthesis (temperature, time, stirring conditions)

(d) Spinning conditions (especially spinning temperature)

[0023]These (a) Since - (d) influences independent or ** for each other and acts intricately, Although not necessarily decided uniquely, the range of an index of dispersion (Mw/Mn) can be set up by accepting a tendency as about shown in the following (**) - (**), referring to these tendencies, and adjusting various conditions.

(**) An index of dispersion (Mw/Mn) becomes large, so that N % becomes high.

(**) An index of dispersion (Mw/Mn) becomes large, so that NCO% becomes low.

(**) A synthetic condition and spinning conditions have a close relation to melt viscosity of polymer spun, and if melt viscosity is made high, an index of dispersion (Mw/Mn) will become large.

[0024]Primary dispersion peak temperature (T Δ) of a loss tangent (tan Δ) by (2) viscoelasticity determination is $\Delta T \leq 5$ of $T_{\Delta} \leq T_{\Delta}(s)$ at the same time polyurethane elastic yarn of this invention fulfills the range of an index of dispersion (Mw/Mn) of the above (1).

[0025]Here, a loss tangent (tan Δ) is an index about character of polymer obtained from measurement of the dynamic viscoelasticity characteristic, and primary dispersion peak temperature (T Δ) shows temperature from which tan Δ becomes the maximum about each polyurethane elastic yarn.

[0026]With external force with slight polyurethane elastic yarn, since the state of elongation is changeable, in response to a yarn guide guide or influence of frictional resistance at the time of a spindle secret communication fault, an enlargement ratio may become unstable locally at a covering process. For this reason, as for a viewpoint of obtaining covering thread with few spots to polyurethane elastic yarn, it is desirable for there to be little modification (elongation) over external force.

[0027]If polyurethane elastic yarn is saved by an expanded state, will be based also on the characteristic of composition polymer, but. Fixed temporarily, ductility falls, it has after that the character (this character is called "temporary set nature".) to recover the original ductility through relaxed processes, such as heat treatment, and this temporary set nature serves as the maximum in a temperature region of T Δ .

[0028]In this case, since influence of external force on modification of thread will decrease if the temporary set of the polyurethane elastic yarn is carried out, it is desirable to have temporary set nature with moderate elastic yarn from a viewpoint of the stability of a covering process. Temperature which can be set temporary changes with characteristics of polymer, many of polyurethane elastic yarn currently generally manufactured by the conventional dry type or wet spinning is in a low-temperature degree region extremely, and there is almost no temporary set nature in a room temperature region. On the other hand, many of polymer for melt spinning exists in a place comparatively near a room temperature.

[0029]As for this invention person, as a range of primary dispersion peak temperature (T Δ) of a loss tangent (tan Δ) by viscoelasticity determination, $\Delta T \leq 5$ of $T_{\Delta} \leq T_{\Delta}(s)$

$\Delta T_{an}(s)$ did knowledge to their being $\Delta T_{an}(s)$ preferably from the physical properties of elastic yarn, the stability of a covering process, and a relation with a generation state of yarn evenness.

[0030] If primary dispersion peak temperature (T_{Δ}) is too low, there is little temporary set nature near a room temperature, since it is easy to be extended, an expanded state of thread will not be easily stabilized due to resistance of a yarn guide etc. at the time of covering, and magnification spots will become large. On the other hand, uniform, when it is considered as a stocking, since thread will become a thing of hard sensibility of ductility insufficient feeling at the whole, it will be easy to generate thread breakage and a covering process will not be stabilized, although temporary set nature near a room temperature becomes large if T_{Δ} is too high -- it knits and a product of a field is not obtained.

[0031] Glass-transition-temperature T_{gobs} of a homogeneous-mixing system of a substance which has a different glass transition temperature (T_g). It is suggested that it is expressed as a function of glass transition temperature (T_g) which each ingredient has, and its composition mass fraction (W_n), and T_{Δ} is dependent on T_g ("new edition thermometric analysis" p189 - work Kodansha besides Kobe). Generally, about T_g of polymer diol, polyetherdiol is a low value and it turns out that polyesterdiol and polycarbonatediol show a high value. For this reason, in order to obtain T_{Δ} of the above requests as T_{Δ} of polyurethane elastic yarn, it can attain by mixing and using several polymer diol from which independent polymer diol which has T_g which suits as polymer diol is chosen, or T_g differs.

[0032] Although polyurethane elastic yarn of this invention fulfills the above (1) and the physical properties of (2), in order to require the homogeneity of fineness and stress in addition to these physical properties in order to use it as wadding of coated elastic yarn of a stocking, and to obtain uniform and beautiful stocking knitting fabric, it is still more preferred to fulfill following (3) and/or the physical properties of (4).

(3) Fineness rate of change should be 3% or less.

(4) A stress width index should be 1.3 or less.

[0033] Fineness rate of change of the above (3) makes it run polyurethane elastic yarn in the state where it elongated twice, using fineness change measuring apparatus of a capacitive sensing method, is measured continuously on condition of predetermined, and is expressed with the rate of change (valve flow coefficient%). Fineness rate of change is 2.5% or less preferably 3% or less.

[0034] A stress width index of the above (4) measures stress at the time of a continuous run on condition of predetermined in the state where it acted as the 2 Masunobu chief of the polyurethane elastic yarn, and makes a measurement value for 1 minute for every cheese head a stress value of the cheese head. Make the greatest and minimum thing into a maximum stress value (T_{max}) and a minimum stress value (T_{min}) among each cheese-head stress value in an elastic yarn lot, respectively, and let these ratios (T_{max}/T_{min}) be stress width indices (TI).

[0035] Although it is easy to clear the above (3) and the physical properties of (4) as the physical properties of the above (3) and (4) are closely related to the stability of a spinning process of polyurethane elastic yarn and are stable here, [of a spinning process] On the contrary, if a spinning process becomes unstable and exceeds the range of these (3) and the physical properties of (4) about fineness of elastic yarn, and the homogeneity

of stress, even if a post process below a covering process is normal, It is easy to cause a fault of a disk or others, and abnormalities to a stocking which is a final product, they dress up to it, and a stocking of fine beautiful knitting fabric may not be obtained.

[0036]The above (1) and the physical properties of (2), and this invention polyurethane elastic yarn preferably provided with the above (3) and/or the physical properties of (4), (A) A both-ends hydroxyl group prepolymer produced by making polyol, diisocyanate, and low-molecular-weight diol react, (B) It can obtain by carrying out melt spinning of the polymer produced by making a both-ends isocyanate group prepolymer produced by making diisocyanate react to polyol react.

[0037]It is preferred that will not be restricted especially if the target physical properties can be acquired, but weight average molecular weight uses polymer diol of 600-3000 here as polyol which constitutes a prepolymer of (A) and the (B) ingredient.

[0038]As such polymer diol, polyether glycol, polyester glycol, polycarbonate glycol, etc. can be used.

[0039]As polyether glycol, for example Ethyleneoxide, propylene oxide, Polyetherdiol obtained by ring opening polymerization of cyclic ether, such as a tetrahydrofuran; Ethylene glycol, Polyether glycol etc. which are obtained by a polycondensation of glycols, such as propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, and 3-methyl-1,5-pentanediol, can be illustrated.

[0040]As polyester glycol, for example Ethylene glycol, propylene glycol, At least one sort chosen from glycols, such as 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, and 3-methyl-1,5-pentanediol, Polyester glycol etc. which are obtained by ring opening polymerization of lactone, such as a polyester glycol;epsilon-caprolactone, a valerolactone, etc. which are obtained by at least one sort chosen from dibasic acid, such as adipic acid, sebacic acid, and azelaic acid, of polycondensations, are illustrated.

[0041]As polycarbonate glycol, for example Dimethyl carbonate, Dialkyl carbonate, such as diethyl carbonate; Ethylene carbonate, Alkylene carbonate, such as propylene carbonate; At least one sort of organic carbonate chosen from diaryl carbonate, such as diphenyl carbonate and dinaphthyl carbonate, etc., Ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, Carbonate glycol etc. which are obtained by an ester exchange reaction with at least one sort of aliphatic series diol chosen from 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, etc. are illustrated.

[0042]Polyether glycol which illustrated [above-mentioned], polyester glycol, or the polycarbonate glycol can use one sort combining independent or two sorts or more.

[0043]As diisocyanate which constitutes a prepolymer of (A) and the (B) ingredient, arbitrary diisocyanate, such as an aliphatic series system by which normal use is carried out when manufacturing polyurethane, an alicyclic system, an aromatic system, and an aroma aliphatic series system, can be used.

[0044]As such diisocyanate, for example 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, Xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 1,6-hexane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4,4'-cyclohexyl diisocyanate, etc. are mentioned, it is independent, or these one sort can be combined and used.

[0045](A) as low-molecular-weight diol which is a chain elongation agent which constitutes a prepolymer of an ingredient, it has two active hydrogen atoms which can react to an isocyanate -- generally 500 or less low molecular weight compound is used for

a molecular weight.

[0046]As such low-molecular-weight diol, for example Ethylene glycol, Propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, Aliphatic series diol, such as neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, and 3-methyl-1,5-pentanediol, can be used, it is independent, or these one sort can be combined and used. 1,4-butanediol is preferred also in these.

[0047]To a prepolymer of the above (A) and the (B) ingredient, optional components, such as an antioxidant, ultraviolet inhibitor, colorant, lubricant, a catalyst, fire retardant, and a bulking agent, can be added if needed in the range which does not affect physical properties, such as an index of dispersion (M_w/M_n) and primary dispersion peak temperature (T_{Δ}).

[0048]Polyurethane elastic yarn of this invention can be obtained by carrying out melt spinning continuously, without supplying a prepolymer of the above (A) and the (B) ingredient to a reaction machine, and solidifying polymer after ending reaction.

[0049]Composition of polymer In this case, composition of a (I) both-ends hydroxyl group prepolymer, (II) composition of a both-ends isocyanate group prepolymer, and (III), although these two compounded prepolymers are led to a reaction machine and it comprises three composite reactions of polymer for spinning made to react continuously, Composition ratio of a raw material totals the three above-mentioned reactions, and it is preferred that mole ratios (NCO ratio) of molar quantity of all the diisocyanate and total molar quantity of whole polymer diol and all the low-molecular-weight diol are 1.03-1.18.

[0050]Composition of a both-ends hydroxyl group prepolymer of the above-mentioned (I) makes diisocyanate react to polymer diol by a predetermined mole ratio, and makes a precursor and low-molecular-weight diol which are subsequently obtained specifically react. A reaction condition is 50 to 70 minutes at 60-120 °C preferably in 50-130 °C for 30 to 100 minutes. Even if a reaction method is a continuous method which used a 2 axis kneading machine, it may also be a batch method which uses a synthetic iron pot.

[0051](II) Composition of a both-ends isocyanate group prepolymer teaches polymer diol and diisocyanate, and makes them react by a predetermined mole ratio. A part of number of specified moles of polymer diol may be replaced by low-molecular-weight diol if needed at this time. In this case, teach low-molecular-weight diol simultaneously and it is made to react, or low-molecular-weight diol can be added and it can make it react after prepolymer ending reaction of polymer diol and diisocyanate. A reaction condition is 50 to 70 minutes at 60-120 °C preferably in 50-130 °C for 30 to 100 minutes. Even if a reaction method is a continuous method which used a 2 axis kneading machine, it may also be a batch method which uses a synthetic iron pot.

[0052](III) The successive reaction of the composition of polymer for spinning is carried out using a reaction machine provided with a mechanism in which make a (A) (B)₂ kind prepolymer sent in at a rate of a constant ratio react, carrying out mixed stirring continuously, and it is sent out to an exit, and polymer for spinning is obtained. A reaction condition is 1 to 60 minutes at 180-210 °C preferably in 160-220 °C for 1 to 90 minutes.

[0053]It cools and polyurethane elastic yarn of this invention is obtained by making a spinning oil agent adhere and rolling round, after extruding at spinning temperature of 180-230 °C more nearly continuously than a nozzle, while compounded polymer for spinning shows a flow state. In this case, as for NCO% which remains to thread

immediately after carrying out spinning, it is preferred 0.3 to 1.2 mass % and that it is 0.5 to 0.9 mass % especially.

[0054]Here, percentage of mass of a remaining activity NCO group to whole polymer mass is said NCO%. If NCO% is too low, heat set nature is good, but heat resistance and elastic performance fall and clamping force desirable as a stocking may not be acquired. On the other hand, if NCO% is too high, stability in a spinning process will fall and it will become easy to generate fineness spots and thread breakage. NCO% of adjustment can be performed by changing a pouring ratio of two kinds of prepolymers, (A) and (B).

[0055]Next, including West Rubber Division, a panty part, the leg, and a foot part, at least, the leg uses polyurethane elastic yarn of above-mentioned this invention as wadding, and a stocking of this invention is formed only by coated elastic yarn which winds inelastic thread around this wadding. Here, a foot part refers to a portion to a heel section - a toe part. A stocking of this invention may form West Rubber Division, a panty part, the leg, and the whole foot part by this invention coated elastic yarn, and even if thread of a different kind is used for it if needed except the leg, it is not cared about.

[0056]Coated elastic yarn of this invention extends the above-mentioned this invention polyurethane elastic yarn for predetermined magnification, carries out prescribed frequency winding of the inelastic thread, such as a nylon filament, and is created by this (single covering yarn). On single covering yarn, further, inelastic thread can be twisted around an opposite direction and can also be created (double covering yarn). Although single covering yarn is usually used for coated elastic yarn independent usage's stocking, double covering yarn can also be used.

[0057]Although nylon, such as 6 nylon, is usually used about inelastic thread, it is not limited in particular but is usable in common synthetic fiber filament yarn, such as polyester and an acrylic, etc.

[0058]Coated elastic yarn of this invention fills the following (i) and (ii).

(i) Number of twist rate of change of coated elastic yarn should be 5% or less.

(ii) Enlargement ratio rate of change of wadding to inelastic thread should be 3% or less. In this invention, knitting fabric created only by coated elastic yarn is knit up, in order [that the uniform surface is beautiful] to knit and to consider it as a field, equalization of weave thread length in a process is indispensable, and it is required to fulfill the physical properties of the following (iii).

(iii) Weave thread length change should be 4% or less.

[0059]It is required to fulfill the physical properties of the above-mentioned (i) and (ii) in a covering process here, in order to suppress a disk generation cause which is the maximum defective factor in manufacture of coated elastic yarn independent usage's stocking.

[0060]Here, 50-cm picking is measured, it measures a number of twist for coated elastic yarn under predetermined load, and (i) number of twist rate of change computes the rate of change (TCV (%)). Number of twist rate of change is 4% or less preferably 5% or less.

[0061](ii) After performing 50-cm picking and number of twist measurement and enlargement ratio rate of change shrinks coated elastic yarn for 5 minutes in boiling water, it measures the length of polyurethane elastic yarn and computes the rate of change (DCV (%)). Enlargement ratio rate of change is 2% or less preferably 3% or less.

[0062]If the range of the physical properties of these (i)s and (ii) is exceeded, even if a stocking knits up and the following post processes are normal, it will be easy to cause a

fault of a disk or others, and abnormalities to a final product stocking, they will dress up to it, and a stocking of fine beautiful knitting fabric will not be obtained.

[0063]In this covering process, although factors which number of twist change of coated elastic yarn and enlargement ratio change generate are various, as that for which fundamental control is usually needed, spindle number of rotations, sending speed of polyurethane elastic yarn, a coiling speed, the homogeneity of unraveling, etc. are mentioned. A manufacturing process (covering process) of coated elastic yarn of this invention is shown in drawing 1. A polyurethane elastic yarn cheese head and 2 one in drawing 1 A feed roll, 3 -- a hollow spindle and 4 -- a driving belt and 5 -- an inelastic (nylon) bobbin and 6 -- a delivery roll and 7 -- a take-up roll and 8 -- a coated elastic yarn (covering thread) cheese head and a -- wadding (polyurethane elastic yarn) and b -- inelastic thread (nylon) -- *****.

[0064]In order to fulfill the physical properties of the above-mentioned (i) and (ii) in a covering process, it is required to stabilize the doubling and twisting point c of drawing 1.

[0065]following on change of a balloon tension of covering inelasticity thread, although a position of a doubling and twisting point of the wadding a (polyurethane elastic yarn) and the inelastic thread b which nylon etc. wind is in a position just under the guide d at a covering process at the time of regular -- a cycle -- it may move-like or in irregular. That is, if a balloon tension becomes large too much, a doubling and twisting point will repeat movement to downward c' from the Mashita position c of the guide d. This phenomenon mainly became a local change factor of a number of twist, and has also influenced enlargement ratio change.

[0066]Change of contact resistance of a wall and elastic yarn which are produced when extended polyurethane elastic yarn (wadding) passes through inside of a spindle hole by the shape of a rotation balloon becomes a direct factor of local change of enlargement magnification of wadding, and also also influences number of twist change.

[0067]In this case, if the length of the nylon bobbin 5 is set to A and an upper bed of this bobbin 5 and distance with the guide d are set to B in drawing 1 as conditions for maintaining the doubling and twisting point c at a state of rest, and keeping desirable number of twist rate of change to 2% or less 3% or less, It is preferred 0.4-1.0, and that these ratios (B/A) set especially to 0.7. If B/A exceeds 1.0, **** may become large too much, and on the other hand, B/A becomes easy to generate thread breakage in less than 0.4.

[0068]Change can be deterred, when [to the spindle 3 of the wadding a shown in drawing 1] ON comes out (upper and lower sides) and an angle (theta) makes 5-30 degrees 10 degrees preferably.

[0069]Knitting fabric created only by coated elastic yarn of this invention is knit up, in order [that the uniform surface is beautiful] to knit and to consider it as a field, and in a process, equalization of weave thread length is indispensable.

[0070]Here, weave thread length change shows an error of weave thread length which is the thread length knit in fixed length on knitting fabric. Solution editing of the knitting fabric is carried out, by predetermined load, the thread length for 1 round of a round-braid place is measured, it measures 5 times from the same knitting fabric sample, an average of thread length is asked for L_1 and difference L_2 of Itonaga's maximum and the minimum, and weave thread length change $LV(\%) = (L_2/L_1) \times 100$ is computed. Weave thread length change is 2% or less preferably 4% or less. If weave thread length change is

too large, even if future processes are normal, it is easy to cause a fault of a disk or others, and abnormalities to a stocking which is a final product, they cannot dress up to it, and a stocking of fine beautiful knitting fabric cannot be obtained.

[0071] In order to make weave thread length change into the above-mentioned range, condition adjustment with a knitting machine is required, and it is necessary to lessen a difference between feeders as much as possible but, and it is desirable to knit, to keep uniform further, a lump tension (tension of a just before [a knitting machine feeder]) as much as possible, and to maintain a tension fluctuation range to 10% or less. For this reason, it is desirable for unraveling tension from a coated elastic yarn cheese head to be 1g or less, and to attach a positive yarn feeding device to a knitting machine for every feeder.

[0072] A manufacturing method of a stocking of this invention West Rubber Division and a panty part, The leg uses this invention polyurethane elastic yarn as wadding at least including the leg and a foot part, Only using coated elastic yarn which winds inelastic thread around this wadding, it can form so that the physical properties of the following (i) - (iii) may be fulfilled, and thereby, a stocking in which process control is easy and quality can be manufactured efficiently.

(i) Number of twist rate of change of coated elastic yarn should be 5% or less.

(ii) Enlargement ratio rate of change of wadding to inelastic thread should be 3% or less.

(iii) Weave thread length change should be 4% or less.

[0073] A stocking knit up is manufactured by putting into a tabular leg type and setting by steam or a hot wind, after performing sewing and dyeing in accordance with a conventional method.

[0074] Thus, this invention stocking obtained, A uniformity ratio of illuminance of thread's own thickness and stress is high, and has moderate heat set nature, and polyurethane elastic yarn which can hold effective stress (moderate clamping force) also after a heat set is used as wadding of coated elastic yarn, By having formed the leg at least only by this coated elastic yarn, a conventional fault and SUBJECT can be canceled, there is no generating of a disk, it dresses up and a stocking of coated elastic yarn independent usage who is fine beautiful knitting fabric and has a soft feeling of bolting that it is easy to wear is obtained.

[0075] a stocking which is the target of this invention is broadly applicable to stocking products represented by a panty hose (it is called "tights" -- a product of thick cloth is included a little), a long stocking, short stocking, etc.

[0076]

[Example] Although working example and a comparative example are shown and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not restricted to following working example.

[0077] [Working example 1] The polyethylene adipate which has a hydroxyl group in both ends as polymer diol. (A; number average molecular weight 2,000 called the following and PEA) 204 mass parts, Managing in addition, to diphenylmethane diisocyanate (henceforth MDI) 49 mass part, gradually, as diisocyanate, so that reaction temperature may not exceed 80 **, it was made to react on the conditions for reaction-time 60 minutes, and the catalyst precursor was obtained. Subsequently, adding a catalyst precursor gradually to 1,4-butanediol (BD) 67 mass part as low-molecular-weight diol, it was made to react on the reaction temperature of 90 **, and the conditions for reaction-

time 60 minutes, and the both-ends hydroxyl group prepolymer was obtained.

[0078] Reacted at a rate of 242 mass parts as polymer diol, MDI was made to react as PEA (number average molecular weight 2,000) 443 mass part and diisocyanate on the reaction temperature of 80 **, and the conditions for reaction-time 60 minutes, and the both-ends isocyanate group prepolymer was obtained.

[0079] Thus, at a rate of both-ends isocyanate group prepolymer 685 mass part, it poured into the rotor type ***** heat exchange type reaction machine continuously to both-ends hydroxyl group prepolymer 320 obtained mass part, and mixed stirring was carried out under the reaction temperature of 190 **, and the conditions for reaction-time 30 minutes.

[0080] When remains NCO% in polymer turned into 0.8 mass %, promptly, with the spinning pump, melt spinning was extruded and carried out through the nozzle at the spinning temperature of 191 **, and polyurethane elastic yarn of 22dtex was rolled round by a part for 800-m/after giving a straight-mineral-oil subject's oils. The state of spinning was stable and good.

[0081] The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PEA and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.09, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.2 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured by the following method. A result is shown in Table 1.

[0082] Preparation of the <index-of-dispersion [in GPC] (Mw/Mn)> sample carried out 0.03g of unit weighing of the polyurethane elastic yarn sample finely to about 3 mm or less in length. The solution was added there so that polymer concentration might become 0.3 mass % with the dimethylacetamide (DMAC) solution which adjusted the lithium chloride (molecular weight 42.4) for cutting a hydrogen bond to the concentration of 30 mmol/L, and it was made to swell at a room temperature for 1 hour. Then, in a 100 ** oil bath, in order to unify the heat history of a sample, it shook for exactly 10 minutes, and thread was dissolved thoroughly, it cooled to the room temperature by room temperature heat dissipation, and the sample was prepared. According to the following GPC measuring condition, the index of dispersion (Mw/Mn) was measured using this sample. GPC measuring condition measuring device : Shimadzu LC-10 column temperature: 50 ** mobile phase : Lithium-chloride 30 mmol/L DMAC solution flow rate : 1 ml/min column : Showa Denko Shohdex KD806M was used [one a total of four] for 3 and KD801, having connected.

Analytical curve Mw/Mn which analyzed and asked for polystyrene of :GPC standard sample used attached software, and analyzed only about the main peak.

[0083] The product LEO Vibron DDV made from cage ene tech-2 type was used for <viscoelasticity determination (Tdelta)> viscoelasticity determination, both ends were arranged in the adhesive face of a Scotch tape (registered trademark) etc., and it was fixed so that 20 thread might not be slackened, and it was measured by the following condition.

Measuring condition grasp length : 1-cm vibrational frequency : 110-Hz amplitude : **0.016-mm heating rate : 3 ** / min measurement temperature requirement : from the temperature dependence of Tdelta obtained -100 ** - 230 **. The peak temperature in primary dispersion with large transition intensity corresponding to the change to a

rubbery state from a vitreous state was read as T_{Δ} .

[0084]The <fineness Rate-of-change (valve flow coefficient (%))> Measuring instrument Industrial company make Eve Kness Tess Tarr C type was used, the continuous run was carried out in the state where it acted as the 2 Masunobu chief of the polyurethane elastic yarn, and the fineness rate of change of each cheese head was measured according to the following measuring condition. Measuring-condition travel speed: By 100-m/, 3 times rate of change was measured for measuring time:2 minutes for measurement evaluation length:30-cm polyurethane elastic yarn each cheese head of every, and the average value was made into fineness rate of change (valve flow coefficient (%)).

[0085]The stress at the time of a continuous run is measured according to the following measuring condition in the state where it acted as the 2 Masunobu chief of the <stress width index (TI)> polyurethane elastic yarn, and let the average value for 1 minute for every cheese head be a stress value of the cheese head.

Measuring condition, sending speed : In the 25-m polyurethane [which rolls round by /] elastic yarn lot with which a covering process is presented by speed:50-m/, the inside of each cheese-head stress value, The greatest and minimum thing was made into the maximum stress value (T_{max}) and the minimum stress value (T_{min}), respectively, and these ratios (T_{max}/T_{min}) were made into the stress width index (TI).

[0086][Working example 2] The polytetramethylene ether glycol which has a hydroxyl group in both ends as polymer diol. 60 mass parts carried out BD for MDI comparatively as 54 mass parts and low-molecular-weight diol as 111 mass parts and diisocyanate, (a; number average molecular weight 1,000 called the following and PTMG) was made to react by working example 1, the reaction-of-identity method, and temperature conditions, and the both-ends hydroxyl group prepolymer was obtained.

[0087]It was considered as polymer diol and the both-ends isocyanate group prepolymer was obtained [PEA (number average molecular weight 2,000)] for MDI by the same conditions as working example 1 at a rate of 232 mass parts as 542 mass parts and diisocyanate.

[0088]Thus, to both-ends hydroxyl group prepolymer 225 obtained mass part at a rate of both-ends isocyanate group prepolymer 774 mass part. Melt spinning was extruded and carried out from the nozzle on the same conditions as working example 1, and polyurethane elastic yarn of 22dtx was rolled round by a part for 800-m/after processing with the straight-mineral-oil subject's oils. The stability of the state of spinning was good.

[0089]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PTMG, PEA, and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.09, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.2 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 1.

[0090][Working example 3] At a rate of both-ends isocyanate group prepolymer 774 mass part of working example 2, the 2 axis extruder was continuously supplied to both-ends hydroxyl group prepolymer 225 mass part of working example 2, and mixed stirring was carried out under the reaction temperature of 220 **, and the conditions for reaction-time 15 minutes.

[0091]The obtained viscous thing was promptly extruded through the nozzle at the spinning temperature of 189 ** with the spinning pump, and polyurethane elastic yarn by

the melt spinning method of 22dtex was rolled round by a part for 800-m/after processing with the straight-mineral-oil subject's oils. The stability of the state of spinning was good. [0092]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PTMG, PEA, and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.08, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.2 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 1.

[0093][Comparative example 1] The PTMG (number average molecular weight 1,000) same as polymer diol as working example 2 111 mass parts, 60 mass parts carried out BD comparatively as 54 mass parts and low-molecular-weight diol, MDI was made to react as diisocyanate by working example 1, the reaction-of-identity method, and temperature conditions, and the both-ends hydroxyl group prepolymer was obtained.

[0094]It was considered as polymer diol and the both-ends isocyanate group prepolymer was obtained [PTMG (number average molecular weight 2,000)] for MDI by the same conditions as working example 1 at a rate of 214 mass parts as 500 mass parts and diisocyanate.

[0095]Thus, mixed stirring is carried out at a rate of both-ends isocyanate group prepolymer 714 mass part to both-ends hydroxyl group prepolymer 225 obtained mass part, When remains NCO% in spinning polymer turned into 0.4 mass %, promptly, with the spinning pump, melt spinning was extruded and carried out through the nozzle at the spinning temperature of 192 **, and polyurethane elastic yarn of 22dtex was rolled round by a part for 800-m/after processing with the dimethyl silicone subject's oils. The state of spinning was slightly unstable.

[0096]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PTMG, PEA, and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.04, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.2 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 2.

[0097][Comparative example 2] MDI as 579 mass parts and diisocyanate as polymer diol for a Polly 3-methyl-pentamethylene horse mackerel peat (a; number average molecular weight 2,000 called the following and PMPA) at a rate of 220 mass parts. It was made to react by working example 1, the reaction-of-identity method, and temperature conditions, and the both-ends isocyanate group prepolymer was obtained.

[0098]To the both-ends hydroxyl group prepolymer 201 same mass part as working example 2, the above-mentioned both-ends isocyanate group prepolymer was continuously poured into the ***** heat exchange type reaction machine at a rate of 799 mass parts, and mixed stirring was carried out under the reaction temperature of 190 **, and the conditions for reaction-time 30 minutes. When remains NCO% in spinning polymer turned into 0.75 mass %, it extruded [promptly] through the nozzle at the spinning temperature of 190 ** with the spinning pump, and melt spinning was carried out, and polyurethane elastic yarn of 22dtex was rolled round by a part for 700-m/after processing with the dimethyl silicone oil subject's oils.

[0099]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PMPA, PTMG, and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained

polyurethane elastic yarn was 1.09, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.0 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 2.

[0100][Comparative example 3] Mixed stirring was carried out on the same conditions as the comparative example 2 to both-ends hydroxyl group prepolymer 215 mass part using the same both-ends hydroxyl group prepolymer as the comparative example 2, and the both-ends isocyanate group prepolymer with a rate of the both-ends isocyanate group prepolymer 785 above-mentioned mass part. When remains NCO% in spinning polymer turned into 0.37 mass %, it extruded [promptly] through the nozzle at the spinning temperature of 190 ** with the spinning pump, and melt spinning was carried out, and polyurethane elastic yarn of 22dtex was rolled round by a part for 700-m/after processing with the dimethyl silicone oil subject's oils.

[0101]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PMPA, PTMG, and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.04, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.0 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 2.

[0102][Comparative example 4] PTMG (number average molecular weight 2,000) as polymer diol 160 mass parts and polycarbonatediol. 62 mass parts carried out BD for MDI comparatively as 56 mass parts and low-molecular-weight diol as 69 mass parts and diisocyanate, (a; number average molecular weight 2,000 called the following and PCD) was made to react by working example 1, the reaction-of-identity method, and temperature conditions, and the both-ends hydroxyl group prepolymer was obtained.

[0103]as polymer diol -- PTMG (number average molecular weight 2,000) -- the both-ends isocyanate group prepolymer was obtained [309 mass parts and PCD (number average molecular weight 2,000)] for MDI by the same conditions as working example 1 at a rate of 212 mass parts as 132 mass parts and diisocyanate.

[0104]Thus, mixed stirring is carried out at a rate of both-ends isocyanate group prepolymer 653 mass part to both-ends hydroxyl group prepolymer 347 obtained mass part, When remains NCO% in spinning polymer turned into 0.69 mass %, it extruded from the nozzle at the spinning temperature of 193 ** with the spinning pump promptly, and melt spinning was carried out, and polyurethane elastic yarn of 22dtex was rolled round by a part for 600-m/after processing with the dimethyl silicone subject's oils.

[0105]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PTMG, PCD, and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.05, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.0 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 2.

[0106][Comparative example 5] 115 mass parts and PCD (number average molecular weight 2,000) for PTMG (number average molecular weight 2,000) as polymer diol 115 mass parts, 62 mass parts carried out BD comparatively as 56 mass parts and low-molecular-weight diol, MDI was made to react as diisocyanate by working example 1, the reaction-of-identity method, and temperature conditions, and the both-ends hydroxyl

group prepolymer was obtained.

[0107]as polymer diol -- PTMG (number average molecular weight 2,000) -- the both-ends isocyanate group prepolymer was obtained [221 mass parts and PCD (number average molecular weight 2,000)] for MDI by the same conditions as working example 1 at a rate of 212 mass parts as 221 mass parts and diisocyanate.

[0108]Thus, mixed stirring is carried out at a rate of both-ends isocyanate group prepolymer 654 mass part to both-ends hydroxyl group prepolymer 348 obtained mass part, When remains NCO% in spinning polymer turned into 0.88 mass %, it extruded from the nozzle at the spinning temperature of 193 °C with the spinning pump promptly, and melt spinning was carried out, and polyurethane elastic yarn of 22dtex was rolled round by a part for 600-m/after processing with the dimethyl silicone subject's oils.

[0109]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PTMG, PCD, and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.05, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.0 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 2.

[0110][Comparative example 6] PTMG (number average molecular weight 1,965) as polymer diol 36.6 mass parts, The stirring reaction of the 8.4 mass parts was carried out for MDI for 90 minutes at 60 °C by the synthetic tub as diisocyanate, the prepolymer which had an isocyanate group in both ends was compounded, and it dissolved in the dimethylacetamide (DMAc) of 17.5 mass parts. Next, after having dropped the solution which dissolved ethylenediamine 0.9 mass part and dibutyl amine 0.1 mass part in DMAc 22 mass part at said prepolymer solution, stirring it and completing a reaction, DMAc was added and polymer concentration obtained the spinning undiluted solution of 25 mass %.

[0111]Spinning (a part for 600-m/) of the obtained spinning undiluted solution was carried out with the usual dry-spinning method, and polyurethane elastic yarn of 22dtex (the two numbers of composition filaments) was produced. The nitrogen content (N %) in polymer of the obtained polyurethane elastic yarn is 3.0 mass %, and measured similarly the various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature. A result is shown in Table 2.

[0112][Comparative example 7] Added PEA(number average molecular weight 2,000) 204 mass part as polymer diol, MDI was made to react to 49 mass parts on the reaction temperature of 100 °C, and the conditions for reaction-time 60 minutes as diisocyanate, and the catalyst precursor was obtained. Subsequently, mixed 1,4-butanediol (BD) 67 mass part and the obtained catalyst precursor at a stretch as low-molecular-weight diol, it was made to react on the reaction temperature of 115 °C, and the conditions for reaction-time 60 minutes, and the both-ends hydroxyl group prepolymer was obtained.

[0113]On the other hand, reacted at a rate of 242 mass parts as polymer diol, MDI was made to react as PEA(number average molecular weight 2,000) 443 mass part and diisocyanate on the reaction temperature of 100 °C, and the conditions for reaction-time 60 minutes, and the isocyanate end prepolymer was obtained.

[0114]Thus, to both-ends hydroxyl group prepolymer 320 obtained mass part, it poured into the rotor type ***** heat exchange type reaction machine continuously at a rate of

both-ends isocyanate group prepolymer 685 mass part, and mixed stirring was carried out under the reaction temperature of 180 **, and the conditions for reaction-time 30 minutes.

[0115]When remains NCO% in spinning polymer turned into 0.8 mass %, promptly, with the spinning pump, melt spinning was extruded and carried out through the nozzle at the spinning temperature of 178 **, and polyurethane elastic yarn of 22dtex was rolled round by a part for 800-m/after giving a straight-mineral-oil subject's oils. The piece had slightly many nozzle jams early at the time of spinning.

[0116]The ratio (NCO ratio) of the total molar quantity of diol (PEA and BD) to the molar quantity of diisocyanate (MDI) used as a raw material of the obtained polyurethane elastic yarn was 1.09, and the nitrogen content (N %) in polymer was 3.2 mass %. The various physical properties of polyurethane [cheese head / which carried out spinning] elastic yarn after the neglect during five days in a room temperature were measured similarly. A result is shown in Table 2.

[0117]

[Table 1]

		実施例		
		1	2	3
(A)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PEA	PTMG	PTMG
		204	111	111
	ジイソシアネート (質量部)	MDI	MDI	MDI
		49	54	54
	低分子量ジオール (質量部)	BD	BD	BD
		67	60	60
(B)成分の両末端ジイソシアネートプレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PEA	PEA	PEA
		443	542	542
	ジイソシアネート (質量部)	MDI	MDI	MDI
		242	232	232
NCO比		1.08	1.09	1.08
N%(質量%)		3.2	3.2	3.2
分散指数	Mw/Mn	2.3	2.3	2.4
T _{gel} δ	(°C)	4.0	-3.8	-3.3
繰返し変動率	CV(%)	2.5	2.2	2.4
平均応力(T)	(cN)	4.0	4.0	4.1
応力巾指数	TI	1.2	1.3	1.3

[0118]

[Table 2]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	
(A)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PTMG	実施例2のマー (A)成分のプレ ポリ	実施例2のマー (A)成分のプレ ポリ	PTMG	PTMG	なし	PEA	
		111			160	115		204	
		—			PCD	PCD		—	
	ジソシアネート (質量部)	MDI	69	115	—				
		54	MDI	MDI	MDI				
	低分子量ジオール (質量部)	BD	58	56	48				
		80	BD	BD	BD				
			62	62	67				
(B)成分の両末端イソシアネート基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PTMG	PMPA	比較例2の (B)成分のプレ ポリマー(785)	PTMG	PTMG	PTMG	PEA	
		500	579		309	221	36.6	443	
		—	—		PCD	PCD	—	—	
	ジソシアネート (質量部)	—	—	132	221	—	—		
		MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI		
		214	220	212	212	8.4	242		
	NCO比		1.04	1.09	1.04	1.05	1.05	—	1.09
	N% (質量%)		3.2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.2
分散指数	Mw/Mn	1.8	2.1	2.4	1.8	1.85	1.6	3.0	
T _{tan} δ	(°C)	-47.0	-14.9	-15.0	-25.6	-18.2	-40.0	5.0	
繰度実効率	CV (%)	3.8	3.5	3.0	3.0	2.9	4.1	3.5	
平均応力(T)	(cN)	3.6	3.9	4.3	4.5	4.0	3.5	4.8	
応力巾指数	TI	1.7	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.7	

[0119][Working example 4-6, the comparative examples 8-20] The polyurethane elastic yarn obtained by working example 1-3 and the comparative examples 1-7 is used as wadding in the combination shown in Tables 4-6. Coated elastic yarn 1 was created by the following covering process condition using inelastic filament yarn (6 nylon; 11 dtex/5f), the account of lower knit this wadding up using this coated elastic yarn, a process, dyeing, and a heat set process were performed, and the stocking was created. The following standard performed the quality assessment of coated elastic yarn independent usage's obtained panty hose. A result is shown in Tables 4-6.

[0120](1) Covering process use model : Kataoka Machinery BSS spindle number of rotations: 20,000 r/m [Table 3]

引伸し倍率	巻回数	B/A	入糸糸角度
3.0	1800t/m	0.7	各10°
	※1	※1	※2

*1: In balloon length ratio drawing 1, the length of the nylon bobbin 5 was set to A, and the ratio (B/A) at the time of setting distance of the upper bed of this bobbin 5 and a doubling and twisting point to B was computed.

*2: An angle with the bottom (ON) of the upper [which is the polyurethane elastic yarn a

and the hollow spindle 3 in ON **** angle drawing 1] (appearance) (theta)

[0121](2) Knit up and it is a process model. : Nagata energy machine KT-4IV (positive yarn feeding device attachment)

needle number : number of 400 feeders: -- four lots (s throwing, z throwing 1 mutual yarn feeding)

[0122](3) Dyeing and heat set process dyeing : Acid-dye + auxiliary-agent + softening-agent 95 **x 60 minute heat set: Wet heat 110 **x 10 seconds [0123]50-cm picking and its number of twist were measured for <number of twist rate-of-change (TCV (%))> coated elastic yarn. In this case, load at the time of number of twist measurement was made into 1 cN/dtex, performed 20 continuation / cheese-head measurement, and computed number of twist rate of change (TCV (%)).

[0124]<Enlargement ratio rate of change (DCV (%))> The length of thread was measured, after taking out polyurethane elastic yarn from the same sample as what measured said number of twist and making it contract for 5 minutes in boiling water. 20 continuation / cheese-head deed, and enlargement ratio rate of change (DCV (%)) were computed for this measurement.

[0125]<Weave thread length change (LV (%))> weave thread length meant the thread length knit in the fixed length on knitting fabric, solution editing of the part for a knitting fabric composition thread number (it is four when the number of feeders of a knitting machine is four lots) was carried out, and the thread length for 1 round of a round-braid place was measured in load 1 cN/dtex. It measured 5 times from the same knitting fabric sample, Itonaga's average was asked for L_1 and difference L_2 of the maximum thread length and the minimum thread length, and weave thread length change (LV (%)) $= (L_2/L_1) \times 100$ was computed.

[0126]The wear test by <quality assessment of stocking> 10 person's female monitor was done, and a stitch, a feeling of wear, and synthesis were evaluated based on the following standard, respectively.

O : overall merchandise evaluation as being [it / it x/ with fitness **:difficulty /:/ poor / (1) knits, and there is no field lateral stripe, a feeling of (2) wear comes / whether a stitch is uniform and beautiful and / easily, there is a moderate fitted feeling, and / the soft touch] (3) synthesis coated elastic yarn independent usage's stocking [0127]

[Table 4]

		実施例		
		4	5	6
芯糸		実施例1	実施例2	実施例3
被覆糸		6ナイロン		
引伸し倍率		3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	0.7	0.7	0.7
糸角度	(°)	10	10	10
積巻給糸	設備有無	有	有	有
捻数変動率	TCV(%)	4	3	4
引伸し倍率変動率	DCV(%)	2	2	3
編込糸長変動	LV(%)	2	2	3
評価	編み面	○	○	○
	着用途	○	○	○
	総合判定	○	○	○

[0128]

[Table 5]

		比較例						
		8	9	10	11	12	13	14
芯糸		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
被覆糸		6ナイロン						
引伸し倍率		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
糸角度	(°)	10	10	10	10	10	10	10
積巻給糸	設備有無	有	有	有	有	有	有	有
捻数変動率	TCV(%)	7	6	6	6	6	5	8
引伸し倍率変動率	DCV(%)	4	4	4	4	3	4	5
編込糸長変動	LV(%)	3	4	3	4	4	3	4
評価	編み面	×	△	△	×	×	×	×
	着用途	×	△	△	△	×	×	×
	総合判定	×	△	△	×	×	×	×

[0129]

[Table 6]

		比較例						
		15	16	17	18	19	20	
芯糸		実施例2*	実施例2**			実施例2		
被覆糸		6ナイロン						
引伸し倍率		30	30	30	30	30	30	
バルーン変比		B/A	0.7	0.7	1.4	1.4	0.7	0.7
糸角度		(°)	10	10	10	10	2	10
模様給糸		設備有無	有	有	有	有	有	無
撈取変動率		TCV(%)	3	3	7	5	8	3
引伸し倍率変動率		DCV(%)	3	3	5	4	5	2
編込糸長変動		LV(%)	4	4	4	4	4	5
評価	編み面	△	×	×	△	×	×	△
	着用感	○	○	○	○	○	○	○
	総合判定	△	×	×	△	×	×	△

[0130] Although wadding (working example 2*, working example 2**) of the comparative examples 15-17 in Table 6 used the polyurethane elastic yarn obtained by the same process as working example 2, since it was comparison, that to which the physical properties of polyurethane elastic yarn of working example 2 were artificially changed as shown in the following table 7 was used.

[0131]

[Table 7]

	実施例2	比較例15	比較例16	比較例17
分散指数(Mw/Mn)	2.3	2.3	2.3	2.3
Tan δ (°C)	-3.8	-3.8	-3.8	-3.8
撈取変動率(CV%)	2.2	3.5	2.2	2.2
応力巾撈取(TI)	1.3	1.3	1.7	1.7

[0132]

[Effect of the Invention] According to this invention, there is no disk, and it dresses up, and is [it is fine beautiful knitting fabric, and] easy to wear, and the panty hose of the coated elastic yarn independent usage who has the high commodity value which has soft clamping force can be manufactured.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-115119

(P2002-115119A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
D 0 1 F 6/70		D 0 1 F 6/70	B 3 B 0 1 8
A 4 1 B 11/00		A 4 1 B 11/00	A 4 L 0 0 2
	11/14		E 4 L 0 3 5
D 0 4 B 1/18		D 0 4 B 1/18	
	1/26	1/26	
		審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 15 頁)	
(21) 出願番号	特願2000-309053(P2000-309053)	(71) 出願人 000004374	
		日清紡織株式会社	
(22) 出願日	平成12年10月10日 (2000. 10. 10)	東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号	
		(72) 発明者 田村 健治	
		徳島県徳島市川内町中島635 日清紡織株	
		式会社徳島工場内	
		(72) 発明者 勝野 晴孝	
		徳島県徳島市川内町中島635 日清紡織株	
		式会社徳島工場内	
		(74) 代理人 100079304	
		弁理士 小島 隆司 (外2名)	
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン弾性糸、ストッキング、及びストッキングの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) ポリオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、(B) ポリオールとジイソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを溶融紡糸してなり、下記(1)及び(2)の要件を満たすことを特徴とするポリウレタン弾性糸。(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による分散指数(M_w/M_n)が $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ (但し、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を示す)であること。(2) 粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ であること。

【効果】 横縞がなく、キメ細かく美しい編地であつて、かつ着用しやすく、ソフトな締め付け力を有する高品質な被覆弾性糸単独使用のストッキングが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオールとジソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、(B) ポリオールとジソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを溶解紡糸してなり、下記(1)及び(2)の物性を満たすことを特徴とするポリウレタン弾性系。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による分散指数(M_w/M_n)が $2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ (但し、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を示す)であること。

(2) 粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ であること。

【請求項2】 更に、下記(3)及び/又は(4)の物性を満たす請求項1記載のポリウレタン弾性系。

(3) 模度変動率が3%以下であること。

(4) 応力指数が1.3以下であること。

【請求項3】 ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部を含むストッキングにおいて、少なくとも脚部が、請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯糸とし、この芯糸に非弾性糸を巻回してなる被覆弾性糸のみで形成されると共に、下記(i)～(iii)の物性を満たすことを特徴とするストッキング。

(i) 被覆弾性糸の撓率変動率が5%以下であること。

(ii) 非弾性糸に対する芯糸の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(iii) 縮込糸長変動が4%以下であること。

【請求項4】 ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部を含むストッキングの製造方法において、少なくとも脚部が請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯糸とし、この芯糸に非弾性糸を巻回してなる被覆弾性糸のみを用い、下記(i)～(iii)の物性を満たすように形成することを特徴とするストッキングの製造方法。

(i) 被覆弾性糸の撓率変動率が5%以下であること。

(ii) 非弾性糸に対する芯糸の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(iii) 縮込糸長変動が4%以下であること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、編目がきれいで適度な締め付け力を有するストッキングを製造するのに好適なポリウレタン弾性系、このポリウレタン弾性系を芯糸とし、この芯糸を非弾性糸で巻回してなる被覆弾性糸のみで少なくとも脚部を形成した高品質なストッキング、及びこのストッキングの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリウ

レタン弾性系を芯糸とし、この芯糸にナイロン等の非弾性糸を巻回した被覆弾性糸(所謂カバリング糸)を用いた女性用ストッキングとしては、従来から、カバリング糸とナイロンフィラメント糸とを交互に編み込んだ交編タイプのものがある。

【0003】 この交編タイプのストッキングは適度な締め付け力とフィット性を有しているが、収縮性の異なる2種類の糸で交互に編目を構成しているため、編目が平滑性に欠けて肌触りが悪く、また横縞が目立ち美観に乏しいものであった。

【0004】 これらの欠点を補うべく、少なくとも脚部が被覆弾性糸(カバリング糸)のみで編成される、被覆弾性糸単独使用のストッキングが開発されている。このタイプのストッキングは編目が揃っているため、平滑性及び美観性に優れ、また、耐久性などの利点を有するものである。

【0005】 しかしながら、上記のような被覆弾性糸単独使用のストッキングは、通常、編み立て、縫製、染色を行った後、板状の脚型に入れて蒸気又は熱風でセットを行うことにより製造されているが、熱セット工程では、ストッキングの風合いを保つという観点から、セット温度の上限が存在する。その結果、芯糸弾性糸としてジアン等のアミノ基を有する化合物を主成分とする鎖延長剤を使用したポリウレタンウレタンポリマーを乾式又は湿式紡糸して得られる一般的な弾性糸を使用したカバリング糸のみで編成した場合、この弾性糸の使用しやすさが悪い、通常のストッキング製造工程ではストッキングの仕上り寸法が小さくなってしまいう問題がある。

【0006】 また、十分に熱セットがされず、仕上り寸法が小さいストッキングは網地表面が粗いと共に、丁寧に伸ばさなければ着用にない、網地の伸びに斑により濃淡が目立ち、着用時の外観が悪くなると共に、弾性糸の収縮力が強すぎ、着用しにくい上に、過度の圧迫感があり、はき心地の悪いものになってしまうという問題がある。

【0007】 一方、編み面をきれいにすることを主眼として、熱セット温度を上げすぎると、芯糸弾性糸の物性が劣化して糸切れなどの欠点が生じ易く、また商品の風合いも悪くなってしまいう問題がある。

【0008】 このように従来一般的なポリウレタン弾性糸を用いた被覆弾性糸単独使用のストッキングは、十分満足し得る性能を有するものではなかった。

【0009】 これらの点を改善すべく、①ある種の溶融紡糸法により熱セット性を70%以上と大きくしたポリウレタン弾性糸を用いる方法が提案されている(特開平5-339802号公報)。また、②イソシアネート末端の中間重合体と有機ジアンとをモリアミンとを反応させてポリウレタンポリマーを得るとき、有機ジアンとモノアミンの比と、総アミン基と水素イソシアネート基

との比とを特定の範囲にして反応させ、得られたポリウレタンポリマーを乾式紡糸して熱セット性を大きくする方法が提案されている(特開平8-113824号公報)。

【0010】しかしながら、①の方法は、確かに編み面がきれいになり、外観のよいものが得られ易いものの、あまりにも締め付け力が弱く、ストッキングとしての着用感が不十分であると共に、弾性系の耐熱性が低いため、染色時の色直しなどの再加工により劣化が激しく、商品としての実用性が乏しいという問題がある。また、②の方法は、ポリマー合成の管理が煩雑な上に、熱セット性の向上効果も大きくなく、得られた弾性糸を用いたストッキングは横縞の発生や着用感においても顕著な改善は認められないものである。

【0011】一般に、被覆弾性糸単独使いの編地は、全体の編目が揃っている場合には極めて美しいものであるが、弾性糸の熱セット性が悪かったり、弾性糸そのものに応力斑や微度斑があったり、被覆弾性糸の捻数や引伸し倍率にばらつきがあったり、編み立て時の条件調整が不適確であったりすると、却って横縞の発生や寸法不揃いの欠点が目立ち、商品品位の低下をきたす場合が多い。

【0012】このため、真に商品価値の高い被覆弾性糸単独使いのストッキングを製造するには、先ず被覆弾性糸単独使いのストッキング用としての適性を備えた弾性糸を設計製造し、更に被覆弾性糸(カバリング糸)の生産工程、ストッキングの生産工程において、被覆弾性糸単独使いのストッキングに最適な条件の確立、管理を図ることが必要であり、その開発が強く望まれていた。

【0013】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、被覆弾性糸単独使いのストッキングにおいて、従来技術の欠点を改良し、キメ細かく美しい編地であり、かつ着用しやすく、ソフトな締め付け力を有するストッキングを得ることができるポリウレタン弾性糸、このポリウレタン弾性糸を芯糸とし、この芯糸を非弾性糸で巻回してなる被覆弾性糸のみで少なくとも脚部を形成した高品質なストッキング、及びこのストッキングの製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため、ポリウレタン弾性糸の基本的物性である織度値及び応力斑が少なく、優れた熱セット性を有し、かつ熱セット後においても適度な締め付け力を保持している高品質な弾性糸を得るには、ポリマーの基本的物性に加えて、紡糸時の工程安定性が重要であり、このため、分散指数(Mw/Mn)と紡糸時の工程安定性との関係について詳細に検討した結果、

(1) 分散指数(Mw/Mn)が2.2~2.8である場合、ポリマーの溶融性が適正化され、紡糸時の工程安定性が向上すると共に、織度及び応力の均一なポリウレ

タン弾性糸が得られることを知見した。

【0015】また、ポリウレタン弾性糸の(2)粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^{\circ}\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが、カバリング工程の安定性及び糸芯からの発生防止に効果的であること、更に、好ましくは(3)織度変動率が3%以下であること、及び/又は(4)応力巾指数が1.3以下であることが、カバリング工程の安定性に寄与し得、高品質な被覆弾性糸が得られることを知見した。

【0016】そして、上記知見から、本発明者が、更に鏡面検討を進めた結果、被覆弾性糸単独使いのストッキングの少なくとも脚部を形成する被覆弾性糸の芯糸として、上記(1)及び(2)、更に(3)及び/又は(4)の物性を満たす糸自身の太さと応力の均整度が高く、優れた熱セット性を有し、熱セット後にも有効な応力(適度な締め付け力)を保持しているポリウレタン弾性糸を用いることにより、下記(1)~(11)の物性を満たす、横縞の発生がなく、キメ細かく美しい編地であって、かつ着用しやすくソフトな締め付け感を有する被覆弾性糸単独使いのストッキングが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

(i) 被覆弾性糸の織度変動率が5%以下であること。

(ii) 非弾性糸に対する芯糸の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(iii) 編地糸長変動が4%以下であること。

【0017】即ち、本発明は、上記のポリウレタン弾性糸、ストッキング、及びストッキングの製造方法を提供する。

請求項1:

(A) ポリオールとジソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、(B) ポリオールとジソシアネートを反応させて得られる両末端ジソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを溶融紡糸してなり、下記(1)及び(2)の物性を満たすことを特徴とするポリウレタン弾性糸。

(1) ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による分散指数(Mw/Mn)が $2.2 \leq Mw/Mn \leq 2.8$ (但し、 Mw は重量平均分子量、 Mn は数平均分子量を示す)であること。

(2) 粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^{\circ}\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^{\circ}\text{C}$ であること。

請求項2: 更に、下記(3)及び/又は(4)の物性を満たす請求項1記載のポリウレタン弾性糸。

(3) 織度変動率が3%以下であること。

(4) 応力巾指数が1.3以下であること。

請求項3: ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部を含むストッキングにおいて、少なくとも脚

部が、請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみで形成されると共に、下記(1)～(11)の特性を満たすことを特徴とする stockings。

(1) 被覆弾性系の撓率変動率が5%以下であること。

(11) 非弾性系に対する芯系の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(111) 縮込率変動が4%以下であること。

請求項4：ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部を含む stockings の製造方法において、少なくとも脚部が請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみを用い、下記(1)～(11)の特性を満たすように形成することを特徴とする stockings の製造方法。

(1) 被覆弾性系の撓率変動率が5%以下であること。

(11) 非弾性系に対する芯系の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(111) 縮込率変動が4%以下であること。

【0018】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明のポリウレタン弾性系は、(A) ポリオールとジソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、(B) ポリオールとジソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを溶融紡糸してなり、下記(1)及び(2)の特性を満たすものである。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による分散指数(Mw/Mn)が $2.2 \leq Mw/Mn \leq 2.8$ (但し、Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量を示す)であること。

(2) 粘弾性測定による損失正接(tanδ)の主分散ピーク温度(Ttanδ)が $-5^{\circ}C \leq Ttan\delta \leq 5^{\circ}C$ であること。

【0019】ここで、(1)の分散指数(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によるポリマーの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比であり、一般に、分子量分布の広がり示す指標とされているが、本発明のポリウレタン弾性系においてはポリマーの溶融特性判断の指標として重要なものである。

【0020】この場合、本発明のポリウレタン弾性系は、分散指数(Mw/Mn)が $2.2 \leq Mw/Mn \leq 2.8$ 、好ましくは $2.3 \leq Mw/Mn \leq 2.5$ である。

【0021】分散指数(Mw/Mn)が小さすぎると、糸が弱くなり、紡糸中に糸切れが多発し、また、得られるポリウレタン弾性系の繊維径が大きくなり、カバリング工程、編み立て工程、及び染色工程でもトラブルが発生しやすくなる。分散指数(Mw/Mn)が小さくなる

原因としては、残留NCO%が高すぎるか、設定温度が高すぎて溶融粘度が低下する場合等が考えられる。一方、分散指数(Mw/Mn)が大きすぎると、高粘度、異常反応物の発生により紡糸工程が不安定となり、目的とする特性のポリウレタン弾性系が得られない。分散指数(Mw/Mn)が大きくなる原因としては、合成、紡糸工程の設定条件が不適切となるか、又は局部異常反応などの工程制御が不十分である場合等が考えられる。

【0022】このようなGPCにおける分散指数(Mw/Mn)は、ポリウレタン弾性系の製造工程における、下記(a)～(d)が影響する。

(a) ポリマー中の窒素含有量(N%)

(b) 紡糸直後の糸中に残留するNCO基の量(NCO%)

(c) 各ポリマー合成における反応条件(温度、時間、攪拌条件)

(d) 紡糸条件(特に紡糸温度)

【0023】これら(a)～(d)は、単独又は互に影響し合って複雑に作用するので、必ずしも一義的に決められないが、凡そ下記(イ)～(ハ)に示したような傾向が認められ、これらの傾向を参考にして条件を種々調整することにより、分散指数(Mw/Mn)の範囲を設定することができる。

(イ) N%が高くなるほど分散指数(Mw/Mn)は大きくなる。

(ロ) NCO%が低くなるほど分散指数(Mw/Mn)は大きくなる。

(ハ) 合成条件及び紡糸条件は紡出されるポリマーの溶融粘度と密接な関係があり、溶融粘度を高くすると分散指数(Mw/Mn)は大きくなる。

【0024】また、本発明のポリウレタン弾性系は、上記(1)の分散指数(Mw/Mn)の範囲を満たすと同時に、(2)粘弾性測定による損失正接(tanδ)の主分散ピーク温度(Ttanδ)が $-5^{\circ}C \leq Ttan\delta \leq 5^{\circ}C$ であるものである。

【0025】ここで、損失正接(tanδ)とは動的粘弾性特性の測定から得られるポリマーの性質に関する指標であり、主分散ピーク温度(Ttanδ)は個々のポリウレタン弾性系についてtanδが最大となる温度を示すものである。

【0026】ポリウレタン弾性系は、わずかな外力によって伸びの状態が変わり易いため、カバリング工程で糸道ガイドやスピンドル内通過時の摩擦抵抗の影響を受けて、引伸し倍率が局部的に不安定になる場合がある。このため、斑の少ないカバリング糸を得る観点から、ポリウレタン弾性系は外力に対する変形(伸び)が少ないものであることが望ましい。

【0027】また、ポリウレタン弾性系は伸長状態で保存すると、構成ポリマーの特性にもよるが、一時的に固定された状態になり、伸度が低下し、その後、熱処理な

どのリラックス工程を経て元の伸度を回復する性質（この性質を「仮セット性」と称する。）を有しており、この仮セット性は $T_{\tan \delta}$ の温度域で最大となる。

【0028】この場合、ポリウレタン弾性系が仮セットされると、糸の変形に対する外力の影響が少なくなるので、カバリング工程の安定性の観点からは、弾性系が適度な仮セット性を有していることが望ましい。仮セット可能な温度はポリマーの特性により異なり、一般に従来の乾式又は湿式紡糸で製造されているポリウレタン弾性糸の多くは極めて低温域にあり、室温域では殆ど仮セット性はない。これに対し、溶融紡糸用ポリマーの多くは比較的高温に近いところに存在している。

【0029】本発明者は、弾性系の物性とカバリング工程の安定性、糸むらの発生状況との関係から、粘弾性測定による損失正接（ $\tan \delta$ ）の主分散ピーク温度（ $T_{\tan \delta}$ ）の範囲としては $-5^{\circ}\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-4^{\circ}\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 4^{\circ}\text{C}$ であると知見した。

【0030】主分散ピーク温度（ $T_{\tan \delta}$ ）が低くなると、室温付近での仮セット性が少なく、伸びやすいため、カバリング時に糸道ガイドなどの抵抗により糸の伸長状態が安定しにくく、倍率歪が大きくなる。一方、 $T_{\tan \delta}$ が高くなると室温付近での仮セット性は大きくなるが、糸は全体に伸度不足気味の硬い感じのものとなり、糸切れが発生しやすく、カバリング工程は安定しないので、ストックキングとしたときに均一な編み目の製品が得られない。

【0031】相異なるガラス転移温度（ T_g ）を有する物質の均一混合系のガラス転移温度 $T_{g0.5}$ は、各成分の持つガラス転移温度（ T_{ga} ）とその構成質量分率（ W_a ）の関数として表され、また、 $T_{\tan \delta}$ は T_g に依存することが示唆されている（「新版熱分析」p189～、神戸ほか著 講談社）。また一般に、ポリマージオールの T_g に関しては、ポリエーテルジオールは低い値であり、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールは高い値を示すことがわっている。このためポリウレタン弾性糸の $T_{\tan \delta}$ として前記のような所望の $T_{\tan \delta}$ を得るには、ポリマージオールとして適合する T_g を有する単独のポリマージオールを選択するか、または T_g の異なる複数のポリマージオールを混合して使用することにより達成することができる。

【0032】本発明のポリウレタン弾性糸は、上記（1）及び（2）の物性を満たすものであるが、ストックキングの被弾性糸の芯糸として使用するためには、これら物性に加えて強度と応力の均一性が要求され、均一できれいなストックキング編地を得るためには、更に、下記（3）及び／又は（4）の物性を満たすことが好ましい。

（3）縦度変動率が3%以下であること。

（4）応力巾指数が1.3以下であること。

【0033】上記（3）の縦度変動率は、静電容量方式の縦度変動測定機を用い、ポリウレタン弾性糸を2倍に伸長した状態で行走させ、所定の条件で連続測定し、その変動率（CV%）で表わしたものである。縦度変動率が3%以下、好ましくは2.5%以下である。

【0034】上記（4）の応力巾指数は、ポリウレタン弾性糸を2倍伸長した状態で所定の条件で連続行走時の応力を測定し、各チーズ毎の1分間の測定平均値をそのチーズの応力値とする。弾性糸ロットの中で各チーズ応力値のうち、最大と最小のものをそれぞれ最大応力値（ T_{\max} ）と最小応力値（ T_{\min} ）とし、これらの比（ T_{\max}/T_{\min} ）を応力巾指数（ TI ）としたものである。

【0035】ここで、上記（3）、（4）の物性は、ポリウレタン弾性糸の紡糸工程の安定性と密接に関係するものであり、紡糸工程が安定であると上記（3）及び（4）の物性をクリアすることは容易であるが、逆に、紡糸工程が不安定となり、弾性糸の縦度と応力の均一性について、これら（3）及び（4）の物性の範囲を超えると、カバリング工程以下の後工程が正常であっても、最終製品であるストックキングに模様やその他の欠点、異常が発生し易く、キメ細かく美しい編地のストックキングが得られない場合がある。

【0036】上記（1）及び（2）の物性、好ましくは上記（3）及び／又は（4）の物性を備えた本発明のポリウレタン弾性糸は、（A）ポリオールとジオソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基アプレポリマーと、（B）ポリオールとジオソシアネートを反応させて得られる両末端ジオソシアネート基アプレポリマーとを反応させて得られるポリマーを溶融紡糸することにより得ることができる。

【0037】ここで、（A）、（B）成分のアプレポリマーを構成するポリオールとしては、目的とする物性を得ることができるものであれば特に制限されず、重量平均分子量が600～3000のポリマージオールを用いることが好ましい。

【0038】このようなポリマージオールとしては、ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコールなどを用いることができる。

【0039】ポリエーテルグリコールとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの開環重合により得られるポリエーテルジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキササンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等のグリコールの重縮合により得られるポリエーテルグリコールなどが例示できる。

【0040】ポリエステルグリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-

ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等のグリコール類から選ばれる少なくとも1種と、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の二塩基酸類から選ばれる少なくとも1種との重縮合によって得られるポリエステルグリコール類、ε-カプロラク톤、バレロラク톤等のラクトン類の開環重合により得られるポリエステルグリコールなどが例示される。

【0041】ポリカーボネートグリコールとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート等のジアリールカーボネートなどから選ばれる少なくとも1種の有機カーボネートと、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどから選ばれる少なくとも1種の脂肪族ジオールとのエステル交換反応によって得られるカーボネートグリコールなどが例示される。

【0042】なお、上記例示したポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、又はポリカーボネートグリコールは1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0043】(A)、(B)成分のプレポリマーを構成するジソシアネートとしては、ポリウレタンの製造に際して通常使用されている脂肪族系、脂環式系、芳香族系、芳香脂肪族系等の任意のジソシアネートを使用する

【0044】このようなジソシアネートとしては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジソシアネート、2, 4-トリスレンジソシアネート、1, 5-ナフタレンジソシアネート、キシレンジソシアネート、イソホレンジソシアネート、1, 6-ヘキサンジソシアネート、p-フェニレンジソシアネート、4, 4'-シクロヘキシルジソシアネートなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は組合わせて用いることができる。

【0045】(A)成分のプレポリマーを構成する鎖延長剤である低分子量ジオールとしては、イソシアネートと反応し得る2個の活性水素原子を有する一般に分子量が50以下の低分子量化合物が使用される。

【0046】このような低分子量ジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどの脂肪族ジオール類を用いることができ、これらの1種を単独で又は組

合わせて用いることができる。これらの中でも1, 4-ブタンジオールが好ましい。

【0047】なお、上記(A)、(B)成分のプレポリマーには、必要に応じて、分散指数(Mw/Mn)、主分散ピーク温度(T_{tan})等の物性に影響を与えない範囲で酸化防止剤、紫外線防止剤、着色剤、滑剤、触媒、難燃剤、充填剤などの任意成分を添加することができる。

【0048】本発明のポリウレタン弾性糸は、上記(A)、(B)成分のプレポリマーを反応機に供給し、反応終了後にポリマーを固化することなく連続的に溶融紡糸することにより得ることができるものである。

【0049】この場合、ポリマーの合成は、(I)両末端水酸基プレポリマーの合成と、(II)両末端イソシアネート基プレポリマーの合成と、(III)これら二つの合成されたプレポリマーを反応機に導き、連続的に反応させる紡糸用ポリマーの合成の3つの反応で構成されるが、原料の組成比は上記3つの反応を通算して、全ジソシアネートのモル量と、全ポリマー-ジオール及び全低分子量ジオールの合計モル量とのモル比(NCO比)が1.03~1.18であることが好ましい。

【0050】具体的には、上記(I)の両末端水酸基プレポリマーの合成は、所定のモル比でポリマー-ジオールとジソシアネートを反応させ、次いで得られる前駆体と低分子量ジオールとを反応させる。反応条件は50~130℃で30~100分、好ましくは60~120℃で50~70分である。反応方式は合成釜を使用したバッチ方式でも、二軸混練機を用いた連続方式であっても構わない。

【0051】(II)の両末端イソシアネート基プレポリマーの合成は、所定のモル比でポリマー-ジオールとジソシアネートとを仕込んで反応させる。なお、このとき必要に応じてポリマー-ジオールの所定モル数の一部を低分子量ジオールで置換しても構わない。この場合、低分子量ジオールは同時に仕込んで反応させるか、又はポリマー-ジオールとジソシアネートとのプレポリマー反応終了後に低分子量ジオールを加えて反応させることができる。反応条件は50~130℃で30~100分、好ましくは60~120℃で50~70分である。反応方式は合成釜を使用したバッチ方式でも、二軸混練機を用いた連続方式であっても構わない。

【0052】(III)の紡糸用ポリマーの合成は、一定比率で送り込まれた(A)、(B)2種類のプレポリマーを、連続的に混合攪拌させながら反応させて出口に送り出す機構を備えた反応機を用い、連続反応させて紡糸用ポリマーが得られる。反応条件は160~220℃で1~90分、好ましくは180~210℃で1~60分である。

【0053】本発明のポリウレタン弾性糸は、合成された紡糸用ポリマーが流動状態を示しているうちに、紡糸

11

温度180〜230℃でノズルより連続的に押出した後、冷却し、糸糸油剤を付着せしめて巻取ることによって得られる。この場合、糸糸された直後の糸に残留するNCO%が0.3〜1.2質量%、特に0.5〜0.9質量%であることが好ましい。

【0054】ここで、NCO%とは全ポリマー質量に対する残留している活性NCO基の質量の百分率をいう。NCO%が低すぎると熱セッティング性は良好であるが、耐熱性や弾性性能が低下し、ストックングとして望ましい締め付け力が得られない場合がある。一方、NCO%が高すぎると糸糸工程での安定性が低下し、繊維風や糸切れが発生し易くなる場合がある。なお、NCO%の調整は(A)、(B)の2種類のポリマーの注入比率を変えることにより行うことができる。

【0055】次に、本発明のストックングは、ウエストゴム部と、バンディ部と、脚部と、フート部を含み、少なくとも脚部が、上記本発明のポリウレタン弾性系を芯糸とし、この芯糸に非弾性系を巻回してなる被覆弾性糸のみで形成されるものである。ここで、フート部とはヒール部〜フート部までの部分を指す。本発明のストックングは、ウエストゴム部と、バンディ部と、脚部と、フート部の全体を本発明被覆弾性糸で形成してもよく、必要に応じて脚部以外は異なる種類の糸を使用しても構わない。

【0056】本発明の被覆弾性糸は、上記本発明ポリウレタン弾性系を所定倍率に引伸ばし、これにナイロンフィラメント等の非弾性系を所定回数巻回して作成される(シングルカバリングヤーン)。また、シングルカバリングヤーンの上に更に非弾性系を逆方向に巻き付けて作成することもできる(ダブルカバリングヤーン)。被覆弾性糸単独使用のストックングには、通常シングルカバリングヤーンが使用されるが、ダブルカバリングヤーンを用いることもできる。

【0057】なお、非弾性系については、通常は6ナイロン等のナイロンが使用されるが、特に限定されず、ポリエステル、アクリル等の一般合成繊維フィラメント系などが使用可能である。

【0058】本発明の被覆弾性糸は、下記(i)及び(i i)を満たすものである。

(i) 被覆弾性糸の撓数変動率が5%以下であること、

(i i) 非弾性系に対する芯糸の引伸し倍率変動率が3%以下であること。また、本発明において、被覆弾性糸のみで作成された編地を、均一な表面のきれいな編み面とするためには、編み立て工程での編込糸長の均一化が必要であり、下記(i i i)の特性を満たすことが必要である。

(i i i) 編込糸長変動が4%以下であること。

【0059】ここで、被覆弾性糸単独使用のストックングの製造における最大不良要因である横絡発生原因を抑えるには、カバリング工程において上記(i)及び(i

12

i)の特性を満たすことが必要である。

【0060】ここで、(i)撓数変動率は、被覆弾性糸を50cm取り、所定の荷重下で撓数を測定し、その変動率(TCV(%))を算出したものである。撓数変動率が5%以下、好ましくは4%以下である。

【0061】(i i)引伸し倍率変動率は、被覆弾性糸を50cm取り、撓数測定を行った後、沸騰水中で5分間収縮させた後、ポリウレタン弾性糸の長さを測定し、その変動率(DCV(%))を算出したものである。引伸し倍率変動率が3%以下、好ましくは2%以下である。

【0062】これらの(i)及び(i i)の特性の範囲を超えると、ストックングの編み立て以下の後工程が正常であっても、最終製品ストックングに横絡やその他の欠点、異常が発生し易く、キメ細かく美しい調地のストックングは得られない。

【0063】このカバリング工程において、被覆弾性糸の撓数変動及び引伸し倍率変動の発生する要因は多岐にわたるが、通常、基本的な制約が必要とされるものとしては、スピンドル回転数、ポリウレタン弾性糸の送り出し速度、巻き取り速度、解部の一均一などが挙げられる。図1に、本発明の被覆弾性糸の製造工程(カバリング工程)を示す。なお、図1中1はポリウレタン弾性系チーズ、2はフィードロール、3は中空スピンドル、4は駆動ベルト、5は非弾性(ナイロン)ボビン、6はポリリールロール、7はテークアップロール、8は被覆弾性系(カバリング系)チーズ、aは芯糸(ポリウレタン弾性系)、bは非弾性系(ナイロン)をそれぞれ示す。

【0064】カバリング工程において上記(i)及び(i i)の特性を満たすには、図1の合撓点cを安定させることが必要である。

【0065】カバリング工程で芯糸a(ポリウレタン弾性系)と、ナイロン等の巻回する非弾性系bとの合撓点の位置は、定常時はガイドdの真下d'位置にあるが、被覆非弾性系のバールテンションの変動に伴って、周期的又は不規則的に移動することがある。即ち、バールテンションが大きくなりすぎると合撓点はガイドdの真下位置cより下方のc'への移動を繰り返す。この現象は主として撓数の局所変動要因となり、また、引伸し倍率変動にも影響している。

【0066】また、引伸ばされたポリウレタン弾性系(芯糸)がスピンドル孔内を回転バール状で通過するとき生じる内壁と弾性糸との接触抵抗の変動が、芯糸の引伸ばし倍率の局所変動の直接的要因となり、更に撓数変動にも影響する。

【0067】この場合、合撓点cを静止状態に保ち、撓数変動率を3%以下、好ましくは2%以下に保つための条件として、図1において、ナイロンボビンの長さをAとし、このボビンの上端とガイドdとの距離をBとすると、これらの比(B/A)が0.4〜1.0、特に

13

0.7とすることが好ましい。B/Aが1.0を超える
と燃斑が大きくなりすぎる場合があり、一方、B/Aが
0.4未満では糸切れが発生し易くなる場合がある。

【0068】また、図1に示した芯糸aのスピンル3
への出入(上下)角度(θ)が $5 \sim 30^\circ$ 、好ましくは
 10° とすることにより変動を抑制することができる。

【0069】本発明の被覆弾性糸のみで作成された編地
を、均一な表面のきれいな編み面とするためには、編み
立て工程において編込糸の均一化が必須である。

【0070】ここで、編込糸変動は、編地上の一定長
さ内に編み込まれている糸長である編込糸長の誤差を
示すものである。編地を解編し、所定の加重にて、丸編
地の1周分の糸長を測定し、同一編地試料から5回測
定し、糸長の平均を L_1 、糸長の最大と最小との差 L_2
とを求め、編込糸変動 $L_V(\%) = (L_2/L_1) \times 100$ を算出するものである。編込糸変動が4%以下、
好ましくは2%以下である。編込糸変動が大きすぎると、
以後の工程が正常であっても、最終製品であるスト
ッキングに横縞やその他の欠点、異常が発生しやすく、
キメ細かく美しい編地のストッキングを得ることができ
ない。

【0071】編込糸変動を上記の範囲とするために
は、編機での条件調整が必要であり、給糸口間の差を極
力少なくする必要があるが、更に、編込みテンション
(編み機給糸口直前での張力)を極力均一に保ち、張力
変動を10%以下に保つことが望ましい。このため、
被覆弾性糸チスから解糸張力が1g以下とし、編機
には各給糸口毎に張力給糸装置を付設することが望まし
い。

【0072】本発明のストッキングの製造方法は、ウエ
ストゴム部と、パンティ部と、フート部とを含み、
少なくとも脚部が本発明ポリウレタン弾性糸を芯糸
とし、この芯糸に非弾性糸を巻回してなる被覆弾性糸の
みを用い、下記(i)～(iii)の物性を満たすよう
に形成するものであり、これにより、工程管理が容易で
高品質なストッキングを効率良く製造することができる
ものである。

(i) 被覆弾性糸の撓率変動率が5%以下であること。

(ii) 非弾性糸に対する芯糸の引伸し倍率変動率が3%
以下であること。

(iii) 編込糸変動が4%以下であること。

【0073】なお、編み立てられたストッキングは、常
法に従って縫製、染色を行った後、板状の脚型に入れて
蒸気又は熱風でセットすることにより製造される。

【0074】このようにして得られる本発明ストッキ
ングは、糸自身の太さと応力との均整度が高く、適度な熱
セット性を有し、熱セット後にも有効な応力(適度な締
め付け力)を保持することができるポリウレタン弾性糸
を被覆弾性糸の芯糸として用い、この被覆弾性糸のみで
少なくとも脚部を形成したことにより、従来の欠点及び

14

課題を解消し得、横縞の発生がなく、キメ細かく美しい
編地であって、かつ着用しやすくソフトな締め付け感を
有する被覆弾性糸単独使いのストッキングが得られるも
のである。

【0075】なお、本発明の対象となるストッキング
は、パンティーストッキング(「タイツ」と称されるや
や厚地の製品を含む)、ロングストッキング、ショート
ストッキングなどに代表されるストッキング製品に広く
適用できるものである。

【0076】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を更
に具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限さ
れるものではない。

【0077】(実施例1) ポリマージオールとして両末
端に水酸基を持つポリエチレンジシブエー(以下、PE
Aという；数平均分子量2,000) 204質量部を、
ジソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネ
ート(以下、MDIという) 49質量部に対して徐々に
加え、反応温度が80℃を超えないように管理しなが
ら、反応時間60分の条件下で反応させて前駆物質を得
た。次いで、低分子量ジオールとして1,4-ブタンジ
オール(BD) 67質量部に対し前駆物質を徐々に加え
ながら、反応温度90℃、反応時間60分の条件下で反
応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0078】ポリマージオールとしてPEA(数平均
分子量2,000) 443質量部、ジソシアネートとし
てMDIを242質量部の割合で、反応温度80℃、反
応時間60分の条件下で反応させて、両末端イソシアネ
ート基プレポリマーを得た。

【0079】このようにして得られた両末端水酸基プレ
ポリマー320質量部に対して両末端イソシアネート基
プレポリマー685質量部の割合で、ロータリータイプの
撹拌型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度19
0℃、反応時間30分の条件下で混合撹拌した。

【0080】ポリマー中の残留NCO%が0.8質量%
となった時点で直ちに紡糸ポンプにより、紡糸温度19
1℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、鉱物油主体
の油剤を付与後、800m/分で22dtexのポリウ
レタン弾性糸を巻き取った。紡糸の状態は安定であり、
良好であった。

【0081】得られたポリウレタン弾性糸の原料として
用いられたジオール(PEA及びBD)の合計モル量と
ジソシアネート(MDI)のモル量の比(NCO比)
は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量(N%)は
3.2質量%であった。また、紡糸した糸を室温に
て5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を
下記方法で測定した。結果を表1に示す。

【0082】GPCにおける分散指数(M_w/M_n)>
サンプルの調整は、ポリウレタン弾性糸試料を長さ約3
mm以下に細かく刻み0.03g秤量した。そこに、水

素結合を切断するための塩化リチウム（分子量42.4）を3.0mmol/Lの濃度に調整したジメチルアセトアミド（DMAC）溶液でポリマー濃度が0.3質量%となるように溶液を加え、室温で1時間膨潤させた。その後、100℃のオイルバス中で、サンプルの熱履歴を統一するために正確に10分間膨潤して、糸を完全に溶解し、室温放熱により室温まで冷却してサンプルを調製した。このサンプルを用いて下記GPC測定条件に従って分散指数（ M_w/M_n ）を測定した。

GPC測定条件

測定装置：島津製作所製LC-10

カラム温度：50℃

移動相：塩化リチウム3.0mmol/L DMAC

溶液

流量：1ml/min

カラム：昭和電工製Shohdex KD806Mを3本とKD801を1本の合計4本を連結して使用した。

検出線：GPC標準試料のポリスチレンを分析して求めた M_w/M_n は付属のソフトを利用し、主ピークについてのみ解析した。

【0083】<弾性測定（ $T_{\tan \delta}$ ）>粘弾性測定は、オリエンテック製オートバリエーションDDV-2型を使用し、糸を20本強まないように両端をセロテープ（登録商標）等の粘着面に並べて固定し、下記条件で測定した。

測定条件

把握長：1cm

振動周波数：110Hz

振幅： ± 0.016 mm

昇温速度：3℃/min

測定温度範囲：-100℃～230℃

得られた $\tan \delta$ の温度依存性から、ガラス状態からゴム状態への変化に対応した転移強度の大きい主分散でのピーク温度を $T_{\tan \delta}$ として読み取った。

【0084】<線度変動率（CV（%））>計測器工業（株）社製イブネステスターC型を使用し、ポリウレタン弾性糸を2倍伸長した状態で連続走行させ、下記測定条件により各チーズの線度変動率を測定した。

測定条件

走行速度：100m/分、

測定時間：2分間

測定評価長：30cm

ポリウレタン弾性糸各チーズ毎に3回変動率の測定を行い、その平均値を線度変動率（CV（%））とした。

【0085】<応力山指数（TI）>ポリウレタン弾性糸を2倍伸長した状態で下記測定条件により連続走行時の応力を測定し、各チーズ毎の1分間の平均値をそのチーズの応力値とする。

測定条件

送り出し速度：25m/分

巻取り速度：50m/分

カバリング工程に供されるポリウレタン弾性糸ロットの中で各チーズ応力値のうち、最大と最小のものをそれぞれ最大応力値（ T_{max} ）と最小応力値（ T_{min} ）とし、これらの比（ T_{max}/T_{min} ）を応力山指数（TI）とした。

【0086】〔実施例2〕ポリマージオールとして両末端に水酸基を持つポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、PTMGという；数平均分子量1,000）を111質量部、ジソシアネートとしてMDIを54質量部、低分子量ジオールとしてBDを60質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0087】ポリマージオールとしてPEA（数平均分子量2,000）を542質量部、ジソシアネートとしてMDIを232質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0088】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー225質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー774質量部の割合で、実施例1と同一条件でノズルより押出して溶融紡糸し、鉱物油主体の油剤で処理後、800m/分で22d texのポリウレタン弾性糸を巻き取った。紡糸の状態は安定良好であった。

【0089】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PEA及びBD）の合計モル量とジソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表1に示す。

【0090】〔実施例3〕実施例2の両末端水酸基プレポリマー225質量部に対して実施例2の両末端イソシアネート基プレポリマー774質量部の割合で、二軸押出し機に連続的に供給し、反応温度220℃、反応時間15分の条件下で混合攪拌した。

【0091】得られた精製物を直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度189℃でノズルを通して押出し、鉱物油主体の油剤で処理後、800m/分で22d texの溶融紡糸法によるポリウレタン弾性糸を巻き取った。紡糸の状態は安定良好であった。

【0092】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PEA及びBD）の合計モル量とジソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.08であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表1に示す。

【0093】〔比較例1〕ポリマージオールとして実施例2と同じPTMG（数平均分子量1,000）を11

1 質量部、ジソシアネートとしてMDIを5.4質量部、低分子量ジオールとしてBDを6.0質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0094】ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を5.00質量部、ジソシアネートとしてMDIを2.14質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0095】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー2.25質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー7.14質量部の割合で混合攪拌し、紡出ポリマー中の残留NCO%が0.4質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより、紡糸温度192℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン主体の油剤で処理後、8.00m/分で2.2d t e xのポリウレタン弾性糸を巻取った。紡糸の状態はやや不安定であった。

【0096】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PEA及びBD）の合計モル量とジソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.04であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.2質量%であった。また、紡糸したチューブを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0097】〔比較例2〕ポリウレタンとしてポリ-3-メチルペンタメチレンジシアート（以下、PMPAという；数平均分子量2,000）を5.79質量部、ジソシアネートとしてMDIを2.20質量部の割合で、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0098】実施例2と同様の両末端水酸基プレポリマー2.01質量部に、上記両末端イソシアネート基プレポリマーを7.99質量部の割合で、押面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度190℃、反応時間30分の条件下で混合攪拌した。紡出ポリマー中の残留NCO%が0.75質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度190℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン油主体の油剤で処理後、7.00m/分で2.2d t e xのポリウレタン弾性糸を巻取った。

【0099】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PMPA、PTMG及びBD）の合計モル量とジソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.0質量%であった。また、紡糸したチューブを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0100】〔比較例3〕比較例2と同様の両末端水酸基プレポリマーと両末端イソシアネート基プレポリマー

を用いて、両末端水酸基プレポリマー2.15質量部に対して、上記両末端イソシアネート基プレポリマー7.85質量部の割合で、比較例2と同一条件で混合攪拌した。紡出ポリマー中の残留NCO%が0.37質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度190℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン油主体の油剤で処理後、7.00m/分で2.2d t e xのポリウレタン弾性糸を巻取った。

【0101】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PMPA、PTMG及びBD）の合計モル量とジソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.04であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.0質量%であった。また、紡糸したチューブを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0102】〔比較例4〕ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を1.60質量部とポリカーボネートジオール（以下、PCDという；数平均分子量2,000）を6.9質量部、ジソシアネートとしてMDIを5.6質量部、低分子量ジオールとしてBDを6.2質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0103】ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を3.09質量部とPCD（数平均分子量2,000）を1.32質量部、ジソシアネートとしてMDIを2.12質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0104】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー3.47質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー6.53質量部の割合で混合攪拌し、紡出ポリマー中の残留NCO%が0.69質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度193℃でノズルより押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン主体の油剤で処理後、6.00m/分で2.2d t e xのポリウレタン弾性糸を巻取った。

【0105】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PCD及びBD）の合計モル量とジソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.05であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.0質量%であった。また、紡糸したチューブを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0106】〔比較例5〕ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を1.15質量部とPCD（数平均分子量2,000）を1.15質量部、ジソシアネートとしてMDIを5.6質量部、低分子量ジオールとしてBDを6.2質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0107】ポリマージオールとしてPTMG（数平均

分子量2,000)を221質量部とPCD(数平均分子量2,000)を221質量部、ジソシアネートとしてMDIを212質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0108】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー348質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー654質量部の割合で混合攪拌し、紡出ポリマー中の残留NCO%が0.88質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度193℃でノズルより押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコン主体の油剤で処理後、600m/分で22dtexのポリウレタン弾性糸を巻き取った。

【0109】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール(PTMG、PCD及びBD)の合計モル量とジソシアネート(MDI)のモル量の比(NCO比)は1.05であり、ポリマー中の窒素含有量(N%)は3.0質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様にて測定した。結果を表2に示す。

【0110】〔比較例6〕ポリマージオールとしてPTMG(数平均分子量1,965)を36.6質量部と、ジソシアネートとしてMDIを8.4質量部とを合成槽にて60℃で90分間攪拌反応させて、両末端にイソシアネート基を持ったプレポリマーを合成し、17.5質量部のジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解した。次に、エチレンジアミン0.9質量部とジブチルアミン0.1質量部とをDMAc22質量部に溶解した溶液を前記プレポリマー溶液に滴下し、攪拌して反応を完結させた後、DMAcを追加してポリマー濃度が25質量%の紡糸原液を得た。

【0111】得られた紡糸原液を通常の乾式紡糸方式により紡糸(600m/分)し、22dtex(構成フィラメント数2本)のポリウレタン弾性糸を作製した。得られたポリウレタン弾性糸のポリマー中の窒素含有量(N%)は3.0質量%であり、また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の

諸物性を同様にて測定した。結果を表2に示す。

【0112】〔比較例7〕ジソシアネートとしてMDIを49質量部に対し、ポリマージオールとしてPEA(数平均分子量2,000)204質量部を加え、反応温度100℃、反応時間60分の条件で反応させて前駆物質を得た。次いで、低分子量ジオールとして1,4-ブタンジオール(BD)67質量部と、得られた前駆物質とを一気に混合し、反応温度115℃、反応時間60分の条件で反応させて、両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0113】一方、ポリマージオールとしてPEA(数平均分子量2,000)443質量部、ジソシアネートとしてMDIを242質量部の割合で、反応温度100℃、反応時間60分の条件で反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。

【0114】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー320質量部に対し、両末端イソシアネート基プレポリマー685質量部の割合で、ロータータイプの撚面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度180℃、反応時間30分の条件で混合攪拌した。

【0115】紡出ポリマー中の残留NCO%が0.8質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより、紡糸温度178℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、鉱油主体の油剤を付与後、800m/分で22dtexのポリウレタン弾性糸を巻き取った。紡糸時にノズルつまりが早く、切れがやや多かった。

【0116】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いたジオール(PEA及びBD)の合計モル量とジソシアネート(MDI)のモル量の比(NCO比)は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量(N%)は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様にて測定した。結果を表2に示す。

【0117】

【表1】

		実施例		
		1	2	3
(A)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PEA 204	PTMG 111	PTMG 111
	ジイソシアネート (質量部)	MDI 49	MDI 54	MDI 54
	低分子量ジオール (質量部)	BD 67	BD 60	BD 60
(B)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PEA 443	PEA 542	PEA 542
	ジイソシアネート (質量部)	MDI 242	MDI 232	MDI 232
NCO比		1.06	1.09	1.06
N%(質量%)		3.2	3.2	3.2
分散指数	Mw/Mn	2.3	2.3	2.4
Tan δ	(°C)	4.0	-3.8	-3.3
繰返し率	CV(%)	2.5	2.2	2.4
平均応力(T)	(cN)	4.0	4.0	4.1
応力巾指数	TI	1.2	1.3	1.3

【0118】

* * 【表2】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PTMG 111	実施例 2の マの ヘ	実施例 2の マの ヘ	PTMG 160	PTMG 115	なし	PEA 204
		—	—	—	PCD	PCD		—
		—	—	—	69	115		—
	ジイソシアネート (質量部)	MDI 54	0成分 のプレ ポリ	0成分 のプレ ポリ	MDI 56	MDI 56		MDI 49
		BD 60	—	—	BD 62	BD 62		BD 67
	低分子量ジオール (質量部)							
(B)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PTMG 500	PMPA 579	比較例 8の (B)成 分の プレ ポリ マー(7 85)	PTMG 309	PTMG 221	PTMG 36.6	PEA 443
		—	—		PCD	PCD	—	—
		—	—		132	221	—	—
	ジイソシアネート (質量部)	MDI 214	MDI 220		MDI 212	MDI 212	MDI 8.4	MDI 242
NCO比		1.04	1.09	1.04	1.05	1.05	—	1.09
N%(質量%)		3.2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.2
分散指数	Mw/Mn	1.8	2.1	2.4	1.8	1.85	1.6	3.0
Tan δ	(°C)	-47.0	-14.9	-15.0	-25.8	-18.2	-40.0	5.0
繰返し率	CV(%)	3.8	3.5	3.0	3.0	2.8	4.1	3.5
平均応力(T)	(cN)	3.6	3.9	4.3	4.5	4.0	3.5	4.8
応力巾指数	TI	1.7	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.7

【0119】〔実施例4～6、比較例8～20〕実施例※50※1～3及び比較例1～7で得られたポリウレタン弾性糸

23

を表4～6に示した組合わせで芯糸として用い、この芯糸を非弾性フィラメント糸（6ナイロン；11d tex／5f）を用いて下記カバリング工程条件で被覆弾性糸を作成し、この被覆弾性糸を用いて下記編み立て工程、染色及び熱セット工程を行い、ストックングを作成した。得られた被覆弾性糸単独使用のパンティーストッキングの性能評価を下記基準により行った。結果を表4～6に示す。

【0120】(1) カバリング工程

使用機種：片岡機械(株)BSS

スピンドル回転数：20,000r/m

【表3】

引伸し倍率	撚り数	B/A	入出糸角度
3.0	1800t/m	3.7	各10°
	A、B	=1	=2

*1：バルーン長比

図1において、ナイロンボビン5の長さをAとし、このボビン5の上端と合点点との距離をBとした場合の比（B/A）を算出した。

*2：入出糸角度

図1において、ポリウレタン弾性糸aと中空スピンドル3の上（出）ド（入）との角度（θ）

【0121】(2) 編み立て工程

機種：永田精機KT-4IV（積極給糸装置付設）

針本数：400本

給糸口数：4口（s撚糸、z撚糸 1本交互給糸）

【0122】(3) 染色及び熱セット工程

染色：酸性染料+助剤+柔軟剤 95℃×60分

熱セット：湿熱 110℃×10秒

【0123】<撚数変動率（TCV（%））>被覆弾性糸を50cm取り、その撚数を測定した。この場合、撚数測定時の荷重は1cN/dtexとし、連続20回/チーズ測定を行い、撚数変動率（TCV（%））を算出した。

【0124】<引伸し倍率変動率（DCV（%））>前記撚数を測定したのと同じ試料からポリウレタン弾性糸を取り出し、沸騰水中で5分間収縮させた後、糸の長さを測定した。この測定を連続20回/チーズ行い、引伸し倍率変動率（DCV（%））を算出した。

【0125】<縮込糸長変動（LV（%））>縮込糸長と

24

は、編地上の一定長さ内に編み込まれている糸長さのことをいい、編地構成糸本数分（編み機の給糸口数が4口の場合は4本）を解編し、加重1cN/dtexにて、丸編地の1周分の糸長さを測定した。同一編地試料から5回測定し、糸長の平均をL₁と、最大糸長さと最小糸長さとの差L₂を求め、縮込糸長変動（LV（%））＝（L₂/L₁）×100を算出した。

【0126】<ストックングの性能評価>10人の女性モデルによる着用テストを行い、下記基準に基づき、編み目、着性感、総合をそれぞれ評価した。

○：良好

△：鍵有り

×：不良

(1) 編み面

横筋がなく、編目が均一できれいであるか否か

(2) 着性感

はきやすく、適度なフィット感があり、ソフトな肌ざわりであること

(3) 総合

20 被覆弾性糸単独使用のストックングとしての全体的商品評価

【0127】

【表4】

	実施例		
	4	5	6
芯糸	実施例1	実施例2	実施例3
被覆糸	6ナイロン		
引伸し倍率	3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	U/I	U/I
糸角度 (°)	10	10	10
積極給糸	設備有無	有	有
撚数変動率	TCV(%)	4	3
引伸し倍率変動率	DCV(%)	2	2
縮込糸長変動	LV(%)	2	2
評価	編み面	○	○
	着性感	○	○
	総合判定	○	○

40 【0128】

【表5】

25

26

	比較例						
	8	9	10	11	12	13	14
芯糸	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
被覆糸	6ナイロン						
引伸し倍率	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
糸角α (°)	10	10	10	10	10	10	10
橋接結束	設備有無	有	有	有	有	有	有
膨張変動率	TCV(%)	1	6	6	6	6	6
引伸し倍率変動率	DCV(%)	4	4	4	4	3	4
編込糸長変動	LV(%)	3	4	3	4	4	3
評価	編み歪	×	△	△	×	×	×
	着目感	×	△	△	×	×	×
	総合判定	×	△	△	×	×	×

【0129】

* * 【表6】

	比較例					
	15	16	17	18	19	20
芯糸	実施例2*		実施例2**		実施例2	
被覆糸	6ナイロン					
引伸し倍率	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	0.7	0.7	1.4	1.4	0.7
糸角度	(°)	10	10	10	10	2
橋接結束	設備有無	有	有	有	有	無
膨張変動率	TCV(%)	3	3	7	6	3
引伸し倍率変動率	DCV(%)	3	3	5	4	2
編込糸長変動	LV(%)	4	4	4	4	5
評価	編み目	△	×	×	△	△
	着目感	○	○	○	○	○
	総合判定	△	×	×	△	△

【0130】表6中比較例15～17の芯糸（実施例2*、実施例2**）は実施例2と同じ製法で得られたポリウレタン弾性糸を用いているが、比較のため、実施例2のポリウレタン弾性糸の特性を下記表7のように人為的※

※に変化させたものを用いた。

【0131】

【表7】

	実施例2	比較例15	比較例16	比較例17
分散指数(Mw/Mn)	2.3	2.3	2.3	2.3
Tan δ (°C)	-3.8	-3.8	-3.8	-3.8
線度変動率(CV%)	2.2	3.5	2.2	2.2
応力巾指数(TI)	1.3	1.3	1.7	1.7

【0132】

【発明の効果】本発明によれば、橋接がなく、キメ細かく美しい編地であって、かつ着目しやすく、ソフトな締め付け力を有する高い商品価値を有する被覆弾性糸単独使用のバンディーストッキングを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカパリング工程を示した説明図である

★を。

【符号の説明】

- 1 ポリウレタン弾性糸チーズ
- 2 フィードロール
- 3 中空スピンドル
- 4 駆動ベルト
- 5 非弾性（ナイロン）ポビン
- 6 デリベリロール

